

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie
Laboratoire d'analyse fonctionnelle
Des procédés chimiques

THESE DE DOCTORAT
En Chimie Industrielle
Spécialité : Génie des procédés

ÉTUDE CORRELATIVE DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ESSENCES SANS PLOMB A BASE DE MTBE ET D'ETHANOL

Par

Mme Karima KIROUANI

Devant le jury composé de :

| | | |
|---------------|---------------------------------|--------------------|
| R. ISSAADI | Professeur, U., Blida1 | Président |
| T. AHMED ZAID | Professeur, ENP, Alger | Examineur |
| A. CHERGUI | Professeur, ENP, Alger | Examineur |
| H. LOUNICI | Professeur, U., Bouira | Examineur |
| K. BOUTEMAK | Maitre Conférence A, U., Blida1 | Examineur |
| D. EL HADI | Professeur, U., Blida1 | Directeur de thèse |
| F. HANNANE | Professeur, U., Blida1 | Invité |

Blida, juin 2020

À la mémoire de mes parents,

À mon mari,

À mes filles,

À tous ceux qui me sont chers, ...

ملخص

لم تعد هناك ضرورة لإثبات أهمية معرفة الخصائص الفيزيائية الكيميائية للبنزين في مجال التكرير وبناء السيارات. في هذه الدراسة قمنا بإنجاز نماذج رياضية من أجل إيجاد علاقة ترابط جديدة بين المقادير المميزة لمختلف العناصر التي تدخل في تركيب البنزين مثل البلاتقوما، الناقتا، التوليوان، الريفوما الثقيل والباننان. في الواقع، تقدم النمذجة نتائج مرضية فيما يتعلق باستخدام النماذج الخطية

للكثافة d_4^{15} و TVR و النموذج الرباعي لمؤشر اوكتان، هذا سمح لنا أيضاً بتحسين ارتباطات الوقود لإعادة صياغة البنزين من خلال إدخال قواعد جديدة: MTBE والإيثانول. الكشف عن القواعد المؤثرة المستخدمة في الخليط، وتحسين الكثافة، وقيم TVR و NOR وبالتالي إعطاء المساهمة المثلى للقواعد المختلفة المستخدمة. النتائج التي تم الحصول عليها من قبل النماذج تظهر أنه بالنسبة للخصائص الثلاثة، فإن النتائج هي من نفس حجم تلك المقدمة تجريبياً.

خواص البنزين المتحصل عليها يمكن مقارنتها مع البنزين التجاري و لكنها افضل من حيث المحتوى العطري.

كلمات مفتاحية: ترابط، صياغة، بنزين، MTBE، إيثانول، كثافة، TVR، NOR.

Résumé

L'importance de la connaissance des propriétés physico-chimiques des essences dans le domaine du raffinage et la construction automobile n'est plus à démontrer. Dans la présente étude nous avons élaboré des modèles mathématiques : modèles linéaires et quadratiques pour l'établissement de nouvelles corrélations des grandeurs caractéristiques de la contribution des différentes bases dans la formulation des essences telles que le platformat, le naphta, le toluène, le reformat lourd, le n-pentane. En effet, la modélisation fournit des résultats satisfaisants quant à l'utilisation des modèles linéaires pour la densité (d_4^{15}) et la TVR et modèle quadratique pour l'indice d'octane (NOR). Ce qui nous a permis aussi d'améliorer les corrélations des carburants pour la reformulation des essences en introduisant de nouvelles bases : le MTBE et l'Ethanol, détectant, les bases influentes utilisées dans le mélange, et l'optimisation des valeurs de densité, de TVR et de NOR donnant ainsi la contribution optimale des différentes bases utilisées. Les résultats obtenus par les modèles montrent que pour les trois propriétés les résultats sont du même ordre de grandeur que ceux fournis expérimentalement. Aussi, les propriétés des essences obtenues sont comparables à celle d'une essence commercialisée sinon, meilleures du point de vue teneur en aromatiques.

Mots clés : corrélation, formulation, essence, MTBE, éthanol, densité, TVR, NOR.

Abstract

The knowledge of physicochemical gasoline properties is primordial in refining and automotive construction. In this study we developed mathematical models: linear and quadratic models for establishing new correlations of characteristic value of the contribution of different blend stock in gasoline formulation, such as platformate, naphtha, toluene, heavy reformat and n-pentane. Indeed, modeling provides satisfactory results in the use of linear models for density (d_4^{15}) and RVP and quadratic model for octane number (RON). This has also allowed us to improve the correlations of fuels for the reformulation of gasoline by introducing new feedstock: MTBE and Ethanol, detecting, influential feedstock used in the mixture. The comparison between predicted and experimental properties data given by the model is quite favorable. In addition, the properties of gasoline reformulated are comparable to that of a marketed essence if not better in terms of aromatic content.

Keywords: Correlation, formulation, gasoline, MTBE, Ethanol, density, RVP, RON.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'analyse fonctionnelle des procédés chimiques du Département de Génie des procédés de la faculté de technologie Blida1, sous la direction de Monsieur le Professeur EL HADI Djamel, et en collaboration avec le Centre de Recherche et Développement de Sonatrach dans le cadre d'un projet de recherche.

Au terme de cette étude, je remercie ALLAH, le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Toute ma gratitude et mes plus sincères remerciements vont tout d'abord, à Monsieur le Professeur EL HADI Djamel dont la bienveillante direction et les précieuses orientations m'ont constamment accompagnées et soutenues tout au long de ce travail.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur ISSAADI Rachid pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont également à Madame BOUTEMAK Khalida, Maître de conférence, Messieurs les professeurs AHMED ZAID Toudert, CHERGUI Abdelmalek et LOUNICI Hakim pour avoir accepté d'examiner cette thèse en étant membre du jury.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur le Professeur HANNANE pour m'avoir apporté une aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

J'exprime une reconnaissance toute particulière au Professeur CHEMINI Rachida, pour son aide, son soutien, ses orientations et ses discussions très fructueuses et ses chaleureux encouragements.

Je souhaiterais exprimer mes sincères remerciements à tous les enseignants du Département de Génie chimique de l'école polytechnique pour leurs conseils et soutiens. Qu'il me soit permis de remercier particulièrement Madame HADOUM Saliha et Monsieur le Professeur AHMED ZAID Toudert.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à tous les responsables du CRD et plus particulièrement à Monsieur IBELAIDENE Amar,

Directeur Assistance aux Unités Industrielles et Mme BOUMENDJEL, Directeur de Division pour m'avoir autorisé à réaliser cette recherche et pour toutes les facilités qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

Que tous mes collègues du CRD et amis soient remerciés pour le soutien moral et l'aide efficace qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, Monsieur SLIFI Kamel en particulier.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à tous le personnel du laboratoire de la Raffinerie de Skikda et de la raffinerie d'Alger et à leur tête M. ZAOUALI, Mme AIACHA et Monsieur BOURTALA Kamel.

Mes vifs remerciements vont également à Messieurs M. Wayne F. ADAMS et Joe CARRIERE de Stat-Ease, Inc pour leur aide efficace et leur disponibilité à me fournir les informations et aide nécessaire à la mise en œuvre de l'applicatif Design Expert.

Je remercie mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leurs tendresses, leurs encouragements et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Ma profonde sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. À celles, en particulier, qui m'ont apporté leur précieuse aide pour la réalisation matérielle du présent document.

Pour terminer, je voudrais remercier mes parents et ma famille entière qui, de près ou de loin, ont toujours su m'offrir leur soutien, leur compréhension, leurs encouragements, leur patience et leur affection. Merci pour l'amour et la confiance que vous m'avez toujours accordés. À eux je dédie cette thèse.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION..... | 11 |
| CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | 15 |
| 1.1. Le pétrole | 17 |
| 1.2. Le Raffinage..... | 17 |
| 1.2.1. Composition des pétroles bruts..... | 17 |
| 1.2.2. Produits pétroliers | 17 |
| 1.2.3. Distillation de pétrole..... | 18 |
| 1.3 . Consommation des carburants | 19 |
| 1.4 . Processus de fabrication des essences..... | 20 |
| 1.4.1.Définition de l'essence | 20 |
| 1.4.2. Obtention d'essences à haut indice d'octane..... | 21 |
| 1.4.2.1. Procédé de reformage catalytique | 22 |
| 1.4.2.2. Procédé d'isomérisation..... | 22 |
| 1.4.2.3. Alkylation | 23 |
| 1.4.2.4. Conversion des coupes lourdes en coupes plus légères | 24 |
| 1.4.2.5. Craquage catalytique | 24 |
| 1.4.2.6. Hydrocraquage | 24 |
| 1.4.2.7. Viscoréduction | 25 |
| 1.5. Caractéristiques et spécifications des essences | 27 |
| 1.5.1. La densité | 27 |
| 1.5.2. La Distillation ASTM..... | 27 |
| 1.5.3. La Tension de Vapeur Reid | 28 |
| 1.5.4. L'Indice d'Octane | 28 |
| 1.5.5. La teneur en Soufre | 30 |
| 1.5.6. La Couleur | 30 |
| 1.5.7. Spécifications des supercarburants | 30 |
| 1.6 . Additifs pour essence | 32 |
| 1.6.1. Les composés oxygénés..... | 32 |
| 1.6.1.1. Le méthanol..... | 33 |

| | |
|--|--------|
| 1.6.1.2. L'éthanol | 33 |
| 1.6.1.2.1. Avantages de l'éthanol..... | 34 |
| 1.6.1.2.2. Inconvénients de l'éthanol | 35 |
| 1.6.1.3. Le MTBE | 35 |
| 1.6.1.3.1. Avantages du MTBE..... | 35 |
| 1.6.1.3.2. Inconvénients du MTBE..... | 36 |
| 1.6.1.4. Conditions d'incorporation de produits oxygénés | 36 |
| 1.6.2. Les alkyls de plomb | 37 |
| 1.7. Plan d'expérience..... | 37 |
| 1.7.1. Notion d'espace expérimental | 37 |
| 1.7.2. Notion de surface de réponse | 38 |
| 1.7.3. Notion de modélisation mathématique | 39 |
| 1.7.4. Plan de mélanges : | 40 |
| 1.7.4.1. Type de mélanges | 40 |
| 1.7.4.2. Le plan D-optimal..... | 42 |
| CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX..... | 45 |
| 2.1 Introduction..... | 45 |
| 2.2 . Matériaux utilisés | 45 |
| 2.2.1. Protocole d'échantillonnage | 45 |
| 2.2.2. Équipement et matériaux requis..... | 46 |
| 2.2.3. Méthode d'échantillonnage..... | 47 |
| 2.2.4. Essence commercialisée de référence | 49 |
| 2.2.5. Bases de formulation | 51 |
| 2.3 . Protocol expérimental | 57 |
| 2.3.1. Détermination de la densité : | 57 |
| 2.3.2. Détermination de la TVR : | 58 |
| 2.3.3. Détermination de l'indice d'octane | 59 |
| 2.4 . Plan d'expérience | 60 |
| 2.4.1 . Détermination des limites de variation des concentrations des bases dans la formulation | 61 |
| 2.4.2. Construction des plans de mélange | 63 |
| 2.4.2.1. Plan de mélange avec le MTBE..... | 63 |
| 2.4.2.2. Plan de mélange avec l'éthanol | 65 |

| | |
|--|-----|
| 2.4.3. Élaboration des mélanges retenus | 67 |
| 2.4.4. Étude corrélative | 67 |
| 2.4.5. Validation des modèles | 68 |
| | |
| CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS | 71 |
| | |
| 3.1. Caractérisation des essences élaborées | 71 |
| 3.1.1. Caractéristiques des essences formulées avec MTBE | 71 |
| 3.1.1.1. Distillation ASTM D86 des essences formulées avec le MTBE | 74 |
| 3.1.2. Caractéristiques des essences formulées avec l'éthanol | 75 |
| 3.1.2.1. La densité | 76 |
| 3.1.2.1.1. Corrélation élaborée | 77 |
| 3.1.2.1.2. Analyse et validation du modèle de la densité | 78 |
| 3.1.2.2. La TVR..... | 81 |
| 3.1.2.2.1. Corrélation élaborée | 83 |
| 3.1.2.2.2. Analyse et validation du modèle de la TVR..... | 84 |
| 3.1.2.3. L'indice d'octane | 87 |
| 3.1.2.3.1. corrélation élaborée | 89 |
| 3.1.2.3.2. Analyse et validation du modèle du NOR | 90 |
| 3.1.3. Représentation graphique dans le domaine expérimental | 93 |
| 3.1.3.1. Surfaces de réponse | 94 |
| 3.1.3.2. Les isoréponses..... | 96 |
| 3.1.4. Optimisation de la formulation | 98 |
| 3.1.5. Conclusion : | 100 |
| | |
| CONCLUSION GENENRALE | 102 |
| | |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE..... | 104 |
| | |
| APPENDICE | 108 |
| A. Liste des symboles et abréviations | 108 |
| B. Mode opératoire distillation des produits petroliers..... | 110 |
| C. Courbes de distillation astm d86 des mélanges (essences)..... | 111 |
| D. Données de la raffinerie de skikda | 117 |

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts. | 18 |
| Figure 1.2 : Évolution de la consommation des différents types d'essences 2018 - 2019. | 20 |
| Figure 1.3 : Schéma simplifié d'une unité de raffinage. | 26 |
| Figure 1.4 : Le domaine de variation du facteur. | 38 |
| Figure 1.5 : Points expérimentaux représentés dans le domaine d'étude. | 38 |
| Figure 1.6 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface. | 39 |
| Figure 2.1 : Schéma d'échantillonnage. | 47 |
| Figure 2.2 : Courbe de distillation ASTM D86 du platformat. | 54 |
| Figure 2.3 : Courbe de distillation ASTM D86 de la coupe Naphta. | 55 |
| Figure 2.4 : Courbe de distillation ASTM D86 de la coupe n-pentane. | 55 |
| Figure 2.5 : Courbe de distillation ASTM D86 du reformat lourd. | 56 |
| Figure 2.6 : Courbe de distillation ASTM D86 de la coupe toluène. | 56 |
| Figure 2.7 : Appareil de détermination de la densité. | 58 |
| Figure 2.8 : Appareil de détermination de la TVR (ISL). | 59 |
| Figure 2.9 : Appareil de détermination de l'indice d'octane (Moteur CFR). | 60 |
| Figure 3.1 : Densité des essences avec MTBE. | 73 |
| Figure 3.2 : TVR des essences avec MTBE. | 73 |
| Figure 3.3 : NOR des essences avec MTBE. | 74 |
| Figure 3.4 : Distillation ASTM des essences avec MTBE. | 75 |
| Figure 3.5 : Effet et interactions dans le modèle de densité. | 77 |
| Figure 3.6 : Représentation graphique des coefficients du modèle de densité. | 78 |
| Figure 3.7 : Répartition des résidus en fonction de la densité prévue par le modèle. | 79 |
| Figure 3.8 : Comparaison entre les valeurs calculées et mesurées de la. | 80 |
| Figure 3.9 : Effets et interactions dans le modèle de la TVR. | 83 |
| Figure 3.10 : Représentation graphique des coefficients du modèle de TVR. | 84 |
| Figure 3.11 : Répartition des résidus en fonction de la TVR prévue par le modèle. | 85 |
| Figure 3.12 : Comparaison entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs mesurées de la TVR. | 86 |

| | |
|--|-----|
| Figure 3.13 : Effets et interactions dans le modèle du NOR. | 89 |
| Figure 3.14 : Représentation graphique des coefficients du modèle NOR..... | 90 |
| Figure 3.15 : Répartition des résidus en fonction du NOR prévu par le modèle. ... | 91 |
| Figure 3.16 : Comparaison entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs mesurées du NOR. | 92 |
| Figure 3.17 : Surface des réponses des propriétés..... | 95 |
| Figure 3.18 : Isoréponses des propriétés..... | 97 |
| Figure 3.19 : Représentation des concentrations de l'optimum retenu sur de | 98 |
| Tableau 1.1 : Propriétés des principaux constituants des carburants ou bases.... | 23 |
| Tableau 1.2 : Spécifications des essences (Essences NA 8108 - 1992). | 31 |
| Tableau 2.1 : Caractéristiques de l'essence super sans plomb commercialisée... | 50 |
| Tableau 2.2 : Caractéristiques des bases de formulation. | 53 |
| Tableau 2.3 : Limites de concentration des bases dans les formulations avec | 61 |
| Tableau 2.4 : Limites de concentration des bases dans les formulations avec éthanol. | 62 |
| Tableau 2.5 : plan de mélange des essences reformulées avec le MTBE..... | 65 |
| Tableau 2.6 : plan de mélange (plan D-optimal) des essences reformulées avec l'éthanol..... | 66 |
| Tableau 3.1 : Caractéristiques des essences reformulées avec le MTBE. | 72 |
| Tableau 3.2 : Distillation ASTM D86 des essences formulées..... | 74 |
| Tableau 3.3 : Densités des essences obtenues..... | 76 |
| Tableau 3.4 : Analyse de variances pour la densité..... | 81 |
| Tableau 3.5 : TVR des essences obtenues. | 82 |
| Tableau 3.6 : Analyse de variances pour la TVR. | 87 |
| Tableau 3.7 : Indices d'octanes des essences obtenues. | 88 |
| Tableau 3.8 : Analyse des variances pour le NOR..... | 93 |
| Tableau 3.9 : Résultats de l'optimisation de la formulation de l'essence..... | 99 |
| Tableau 3.10 : Confrontation des modèles aux données expérimentales..... | 101 |

INTRODUCTION

La connaissance des propriétés physicochimiques des hydrocarbures et de leurs mélanges est indispensable dans l'ensemble des métiers de l'industrie pétrolière : de l'exploitation du pétrole brut, en passant par son transport, jusqu'à son traitement en raffinage et pétrochimie. En effet, le dimensionnement des équipements, le calcul des bilans de matière et de chaleur, ainsi que la simulation des procédés et leur optimisation, supposent que soient connus ces paramètres.

Cette connaissance découle généralement de méthodes expérimentales dont la plupart sont normalisées. Cependant, les limitations que présentent l'expérience, à savoir le temps de manipulation plus ou moins long et surtout le coût onéreux des équipements, font que l'ingénieur raffinage ou le chercheur a souvent recours aux méthodes prédictives qui permettent d'estimer rapidement ces paramètres et à moindre coût. À une époque où la rentabilité est plus que jamais une condition de survie économique, il s'agit notamment, quel que soit le domaine d'activité :

- D'améliorer le rendement
- Assurer la qualité de la production
- De mettre en point de nouveaux produits plus performants
- De régler au mieux appareils et unités.

Chercheurs, ingénieurs ou opérateurs seront d'autant plus efficaces qu'ils connaîtront mieux « le système » dont ils ont la charge.

Cette recherche étudie le domaine de l'industrie chimique et plus précisément le domaine des hydrocarbures, par des techniques de modélisation mathématique, et donc l'introduction de modèles mathématiques, pour comprendre les mécanismes qui gouvernent le fonctionnement du système à étudier et les traduire en expressions mathématiques, celles-ci sont rassemblées en modèles mathématiques divers....

Ces modèles mathématiques liés à l'essor de l'informatique sont de véritables outils de recherches, permettant de tester – virtuellement, c'est à dire

sans devoir recourir à des expériences qui sont parfois très coûteuses et nécessitent diverses hypothèses scientifiques.

Les modèles mathématiques étudiés dans cette recherche traitent des propriétés physicochimiques des essences qui sont : la densité, la TVR et l'indice d'octane. Toutes ces variables sont liées les unes aux autres et leurs degrés de liaisons seront définis par la suite grâce aux résultats théoriques établies par ces modèles mathématiques.

Les résultats théoriques des modèles sont ensuite soigneusement comparés à toutes les observations disponibles (phase de «validation»).

Une validation insatisfaisante montre que les expressions mathématiques choisies pour décrire les processus physiques et chimiques ne sont pas correctes. Cela constitue donc un bon outil pour canaliser les recherches vers une connaissance plus poussée du système.

Une validation satisfaisante indique que les modèles peuvent être utilisés à des fins de gestion et offrir certaines capacités prévisionnelles.

C'est dans ce contexte que notre recherche a été orientée, vers l'élaboration de modèles mathématiques qui permettent d'avoir des valeurs proches de celles trouvées expérimentalement. Aussi, les modèles linéaires et le modèle quadratique mettent en évidence l'interaction existante des variables. Une étude comparative s'en est suivie contribuant à analyser les résultats concluants, facilitant ainsi des prises de décisions dans le cadre écologique, industriel, et financier des hydrocarbures.

Par la même occasion, dans les formulations des essences, deux nouvelles bases oxygénées ont été introduites : le MTBE et l'éthanol.

Le but de cette étude est d'établir des modèles mathématiques pour prédire les principales propriétés des essences sans avoir recours à l'expérience, et par la même occasion et, afin, de renforcer la variété d'essences actuelles disponibles en Algérie, formuler des essences super sans plomb en introduisant de nouvelles bases oxygénées.

Pour s'y faire, nous avons adopté le plan de travail suivant :

- Détermination des propriétés physico-chimiques des bases utilisées par la raffinerie de SKIKDA pour la formulation de ses essences ainsi que les nouvelles bases (le MTBE et l'éthanol). par des méthodes expérimentales normalisées. Les résultats obtenus vont nous permettre d'établir les contributions de chaque base dans le mélange « essence »
- Identification des intervalles de variation des contributions des bases dans le mélange : en se basant sur les caractéristiques de chaque base de formulation, les données de raffinerie ainsi que les spécifications attendues des essences. Un intervalle de variation de chaque base dans le mélange a été défini ;
- Élaboration d'un plan d'expériences qui va permettre de modéliser et optimiser les trois paramètres (densité, TVR et NOR) : un plan de mélange des différentes bases a été élaboré :
 - Dans le cas du MTBE, pour élaborer un plan de mélange, la prédiction des propriétés des essences reformulées est basée sur le principe des lois d'additivité des principales propriétés (densité, TVR et NOR).
 - Dans le cas de l'éthanol, le logiciel de plan d'expériences « Design Expert^{®7} » a été utilisé : un plan de mélange de type « D-Optimal » a été élaboré.
 - Caractérisation des essences formulées : les essences obtenues à l'aide des plans de mélange ont été caractérisés à l'aide de méthodes expérimentales normalisées. Les résultats ainsi obtenus ont été comparés à ceux prédit par les modèles élaborés ;
 - Étude corrélative des principales propriétés des essences SP95E10 : Élaboration de modèles mathématiques pour prédire les valeurs de la densité, la TVR et l'indice d'octane ;
 - Validation des modèles élaborés : les modèles mathématiques ont été validés par des méthodes statistiques approuvées à savoir l'analyse de la variance (ANOVA, analysis of variance), le calcul des RMSEPD et RMSEP ;
- Optimisation des formulations : la contribution de chaque base dans les essences a été optimisée pour identifier la formulation optimale d'une essence possédant les spécifications recherchées.

Le présent rapport de thèse comporte trois grands chapitres :

Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique scindée en trois parties :

- La première partie de ce chapitre, expose d'une manière succincte des généralités sur le pétrole brut et l'industrie du raffinage.
- La deuxième partie, traite des essences
- La troisième partie est consacrée aux plans d'expérience

Le chapitre 2 est consacré au matériel et aux méthodes utilisées dans le cadre de cette recherche.

Le chapitre 3 présente les différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Et à la fin, une conclusion générale.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

En raison de contraintes environnementales les spécifications internationales des essences continuent d'évoluer vers des essences propres. Des changements dans la tension de vapeur ainsi que la réduction dans les concentrations en oléfines, soufre, benzène, aromatiques et distillation sont à l'étude. Tous ces changements doivent être obtenus tout en maintenant ou en augmentant l'indice d'octane. De plus, les nouvelles technologies automobiles exigent d'autres changements quant aux spécifications des essences [1-4]. De plus, de nos jours, une grande variété d'essences commercialisées de diverses compositions est disponible sur le marché. L'essence reformulée est nécessaire pour réduire les émissions d'hydrocarbures non brûlés des véhicules et la formation d'ozone au niveau du sol (smog). Le smog est une brume brunâtre épaisse, provenant d'un mélange de polluants atmosphériques, qui limite la visibilité dans l'atmosphère. Il est constitué surtout de particules fines et d'ozone. Le smog est associé à plusieurs effets néfastes pour la santé et pour l'environnement.

L'éthanol fournit une contribution importante au carburant de transport routier. Les carburants renouvelables impliquent que l'utilisation d'éthanol continuera à augmenter dans un proche avenir. L'indice d'octane élevé de l'éthanol pourrait être utilisé dans un mélange d'éthanol de teneur moyenne pour augmenter l'indice d'octane minimal (indice d'octane recherche, RON) de l'essence ordinaire [5].

L'essence est le carburant le plus utilisé au monde pour les véhicules routiers et constitue donc la principale source d'énergie dans ce domaine. La demande d'essence continue de croître avec le nombre croissant de véhicules routiers, soutenu par le développement de moteurs hybrides à injection directe à essence et à consommation réduite [6].

La formulation des essences est principalement liée à l'indice d'octane. Ce dernier est considéré comme étant l'un des paramètres les plus importants pour déterminer la qualité du carburant, son influence sur les performances du moteur et les émissions du véhicule [7]. Les alcanes à chaîne ramifiée (isoparaffines), les hydrocarbures aromatiques, le soufre, les oléfines et les additifs ont une influence sur ce paramètre [8-10].

L'essence commerciale est obtenue en mélangeant à des proportions adéquates, différentes bases issues du processus de raffinerie pour atteindre les valeurs cibles des propriétés recherchées [11, 12]. La densité et l'indice d'octane sont des propriétés étroitement liées à la composition du carburant et aux caractéristiques de ses bases [13-15].

Les additifs les plus utilisés pour produire de l'essence sont les produits oxygénés tel que le MTBE et l'éthanol. Leur ajout au mélange permet généralement de réduire les émissions de polluants [16]. Pour optimiser le processus de combustion dans les moteurs et répondre aux spécifications en matière de rejets atmosphériques, les caractéristiques des essences doivent être obtenues en temps réel.

L'estimation des paramètres physicochimiques des essences tels que le RON, la TVR et la densité joue encore un rôle important dans le contrôle de la qualité de l'essence et des carburants similaires. Leurs mesures selon les procédures ASTM standard exigent des équipements spécifiques et nécessitent un temps de manipulation conséquent. L'utilisation des plans d'expérience fournit un moyen intéressant pour réaliser les expériences nécessaires au développement d'un modèle, avec le même succès que celui déjà obtenu dans plusieurs domaines de recherche [17]. Les plans d'expériences permettent de mettre en œuvre plusieurs variables à la fois. L'application de la méthode « D-optimal », associée à une méthode d'optimisation simultanée basée sur un plan de mélange, fournit un moyen efficace pour réaliser la formulation et l'optimisation de l'essence.

1.1. Le pétrole

Le « pétrole » est issu de deux mots latins « *petra* » et « *oleum* » et signifie littéralement « huile de pierre ». Dès l'antiquité, il était utilisé comme revêtement étanche, médicament miracle ou arme de guerre. Il était repéré au Moyen-Orient et dans d'autres parties du monde quand il suintait à la surface du sol. Depuis le forage du premier puits destiné à la production de pétrole par le « colonel Drake » en 1859 près de Titusville (Pennsylvanie), le pétrole est devenu le véritable vecteur de la révolution industrielle. Dès les années 1950, il constitue la première source d'énergie dans le monde après avoir détrôné le charbon. Le pétrole doit son existence à l'enfouissement puis à la transformation de la matière organique issue de végétaux et de micro-organismes. Sa formation peut être décrite au travers de plusieurs étapes et dure des millions d'années.

1.2. Le Raffinage

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui permettent de transformer le pétrole brut en produits pétroliers d'utilisation courante.

La connaissance de la composition d'un pétrole brut est importante pour le raffineur car elle lui permet d'optimiser le choix du pétrole brut ou du cocktail de pétroles bruts qu'il utilisera afin de produire de manière la plus économique possible, les produits pétroliers demandés par le marché, avec l'outil de raffinage dont il dispose.

1.2.1. Composition des pétroles bruts

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut renferment de 1 à plus de 50 atomes de carbone et, présentent, une large gamme de volatilité à pression et température ambiante, ils sont représentés dans la Figure 1.1 [18].

1.2.2. Produits pétroliers

On regroupe les produits pétroliers en trois grandes catégories :

- les produits légers : gaz de pétrole liquéfiés (GPL : butane et propane), carburants auto (essences) et naphta pour la pétrochimie ;

- les produits intermédiaires : Jet A1 (aviation) ou kérosène, gasoil moteur et fuel-oil domestique (FOD) ;
- les produits lourds : fuels lourds industriels, bitumes, bases pour lubrifiants.

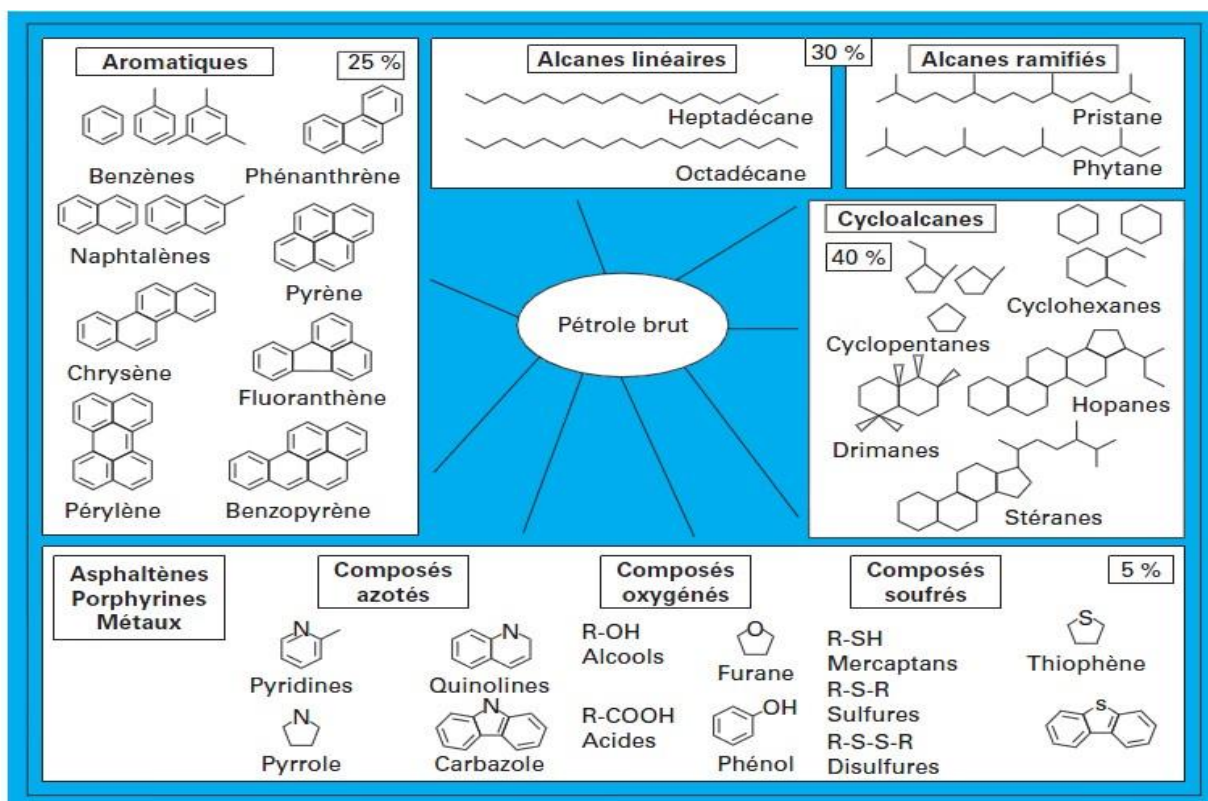


Figure 1.1 : Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts.

Les produits pétroliers commerciaux sont caractérisés par des spécifications qui vont déterminer leur mise en œuvre optimale dans leurs conditions d'utilisation.

Les opérations de raffinage transforment le pétrole brut en produits pétroliers commercialisables grâce à la mise en œuvre de procédés de séparation, de procédés de conversion thermiques et catalytiques et ainsi que d'opérations de blending au sein de la raffinerie.

1.2.3. Distillation de pétrole

Le fractionnement initial du pétrole brut permet d'obtenir les différentes coupes pétrolières. Il est basé sur le procédé de distillation qui met en jeu les différences de volatilité entre les différents constituants du pétrole brut. La

distillation atmosphérique associée aux colonnes de séparation des gaz et des essences permet la séparation en différentes coupes de la plus légère à la plus lourde : Gaz combustibles (C1, C2), Propane (C₃), Butane (C₄), Essence légère (C₅-C₆), Essence lourde (C₇-C₁₀), Kérosène (C₁₀-C₁₃), Gasoil (C₁₃-C_{20/25}), Résidu atmosphérique (C₂₀⁺/25⁺).

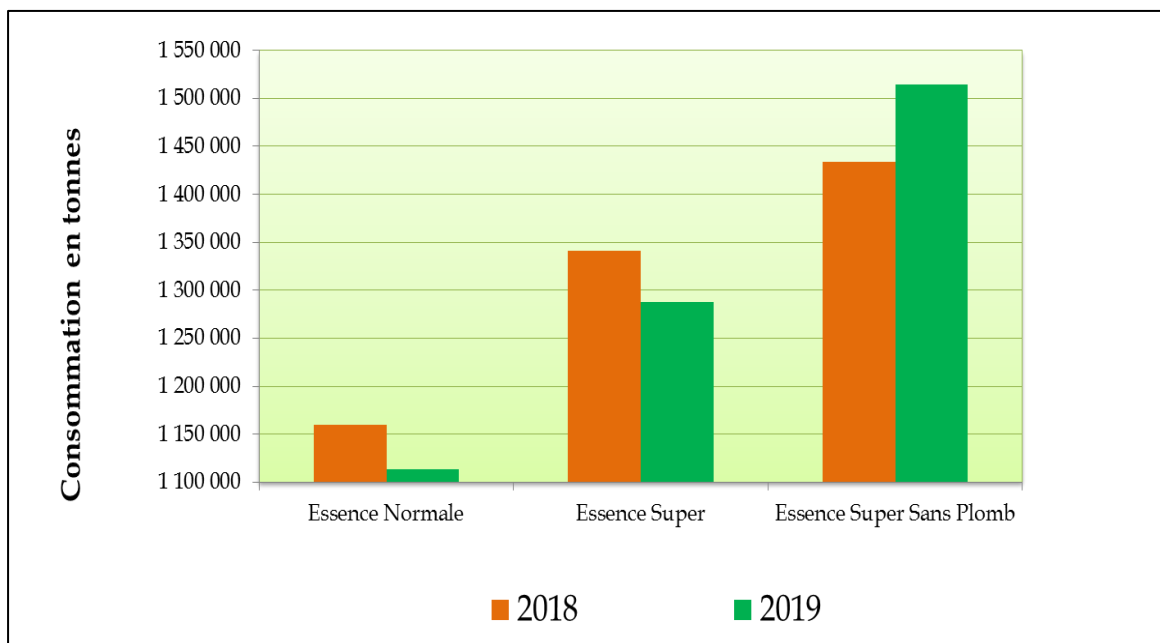
Dans un grand nombre de raffineries, le résidu atmosphérique est envoyé dans une colonne de distillation sous vide afin de poursuivre le fractionnement. Cette distillation sous vide permet d'obtenir des distillats sous vide (C₂₀-C₅₀) et un résidu sous vide (C₅₀⁺) appelé aussi « fond du baril ». Contrairement aux distillats sous vide, le résidu n'est pas vaporisable et concentre la majeure partie des impuretés métalliques (Ni et V) présentes dans le brut, ce qui rend difficile sa valorisation par d'éventuels procédés catalytiques [19].

1.3. Consommation des carburants

Selon l'Agence de Régulation des Hydrocarbure (Figure 1.2), en 2019, la consommation de carburants (essences et gas-oil) sur le marché national a atteint 14,41 millions de tonnes, soit une hausse de 0,9% par rapport à 2018 (14,28 millions de tonnes). La consommation des essences a atteint 3,91 millions de tonnes en 2019, soit une baisse de 0,5% par rapport à 2018 (3,93 millions de tonnes). Par ailleurs, la reprise de la consommation de l'essence super sans plomb observée à partir de 2018 s'est poursuivie en 2019 pour atteindre 1,50 millions de tonnes, soit une légère hausse de 5,6%.

Sur la période 2010-2015 la consommation de carburants sur le marché national a enregistré un taux de croissance annuel moyen de 6,6%. Les essences ont enregistré un taux de croissance de 10% et le gas-oil 5%.

Les hausses des prix des carburants enregistrées en 2016, 2017 et 2018 ont induit, en partie, une baisse de la consommation moyenne annuelle des carburants de 1% sur la période 2015-2019.



Source : Agence de Régulation des Hydrocarbure année 2019

Figure 1.2 : Évolution de la consommation des différents types d'essences 2018 - 2019.

1.4. Processus de fabrication des essences

1.4.1. Définition de l'essence

Le terme général « essence » désigne l'ensemble des carburants utilisés sur les moteurs à allumage commandé par étincelle, dits « à explosion », bien que cette dernière dénomination ne soit plus guère utilisée. Les essences se classent en réalité en plusieurs catégories ou « grades » selon leurs indices d'octane. On fait ainsi la distinction entre les « essences ordinaires » (regular en anglais) et les « supercarburants » (premium). Un autre mode de répartition concerne la présence ou l'absence d'alkyles de plomb dans ces produits. En Europe, le carburant classique sans plomb est appelé Eurosuper. Ainsi, dans une même station-service, il peut exister une large gamme de types d'essence : ordinaire ou supercarburant, avec ou sans plomb [20].

Le supercarburant au plomb : L'apparition des pots catalytiques a signé son arrêt de mort : les catalyseurs sont inhibés par le plomb, depuis, le super a été remplacé par les carburants sans plomb.

Les supercarburants sans plomb : Il existe deux type de super sans plomb :

- l'essence sans plomb 95 ou « Euro carburant à indice d'octane 95 »
- l'essence sans plomb 98.

Le premier carburant introduit sur le marché a été le sans plomb 98, puis est apparu le sans plomb 95 [21].

1.4.2. Obtention d'essences à haut indice d'octane

On retrouve dans la raffinerie (Figure 1.3) trois grands types de procédés :

- les procédés permettant d'obtenir des essences à haut indice d'octane : reformage, isomérisation, alkylation ;
- les procédés permettant de convertir les coupes lourdes en coupes plus légères (essence, gasoil) : craquage catalytique, hydrocraquage, viscoréduction ;
- les procédés permettant d'éliminer le soufre des coupes pétrolières : hydrodésulfuration, lavage aux amines, traitement des gaz de queue.

Chaque hydrocarbure pur est caractérisé par son RON et son MON. Ces derniers dépendent essentiellement de leur appartenance à une famille chimique, ainsi généralement, les paraffines normales ont des indices d'octane faibles, les naphènes des indices d'octane faibles à moyens alors que les isoparaffines et les aromatiques ont des indices d'octane élevés à très élevés. Ce sont donc essentiellement ces deux dernières familles d'hydrocarbures qui permettent d'atteindre les spécifications en octane des essences.

À l'issue de la distillation et de la séparation de la coupe essence globale, le raffineur dispose de deux coupes essence :

- Une coupe essence légère qui renferme essentiellement des paraffines normales et dont l'indice d'octane est de l'ordre de 60-70 ;
- Une coupe essence lourde riche en paraffines normales et en naphènes dont l'indice d'octane l'indice d'octane est compris entre 20 et 50.

Pour amener ces coupes essences à la valeur d'indice d'octane correspondant à la spécification (NOR > 95), il faut transformer par voie chimique, les hydrocarbures de faible indice d'octane, en hydrocarbures à haut indice d'octane.

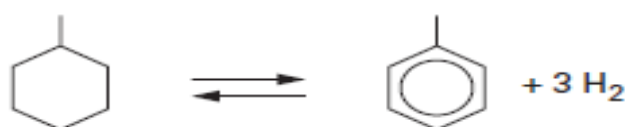
Pour ce faire, le raffineur dispose de deux procédés :

- Le procédé d'isomérisation des paraffines, qui va transformer les n-paraffines de l'essence légère en isoparaffines ;
- Le procédé de reformage catalytique qui va transformer les n-paraffines et les naphènes de l'essence lourde en aromatiques.

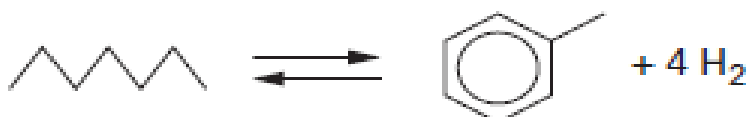
1.4.2.1. Procédé de reformage catalytique

Les principales réactions mises en œuvre dans le procédé de reformage catalytique sont :

- la réaction de déshydrogénation des naphènes en aromatiques ;



- la réaction de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques ;



Ces deux réactions conduisent à des hydrocarbures de haut indice d'octane et produisent également des quantités importantes d'hydrogène. En plus de fournir des essences à haut indice d'octane, le reformage catalytique est actuellement l'unique procédé fournissant en H₂ l'ensemble des unités de la raffinerie [22].

1.4.2.2. Procédé d'isomérisation

Le procédé d'isomérisation des paraffines permet de transformer des paraffines linéaires de faible indice d'octane en paraffines branchées présentant des indices d'octane élevés, assez proches pour certains des indices d'octane des

composés aromatiques. Plus la paraffine est branchée, plus l'indice d'octane est élevé.

Ce procédé concerne les paraffines à 5 et 6 atomes de carbone constituant la coupe essence légère. L'envoi des paraffines en C₆ à l'unité d'isomérisation est également un moyen pour limiter la teneur en benzène des essences. En effet, envoyées au reformage catalytique, les paraffines en C₆ généreraient du benzène, pour lequel la spécification dans les essences est très sévère (< 1 %).

1.4.2.3. Alkylation

L'accroissement constant du nombre d'octane pour les véhicules automobiles a atteint actuellement un seuil au-delà duquel les unités de reformation et de craquage catalytiques seront impuissantes pour satisfaire les exigences du marché et devront sans doute accepter l'assistance de l'alkylation associée à l'isomérisation, pour que la course de l'indice d'octane continue à progresser [23].

L'alkylation est un procédé qui permet de produire des constituants à haut indice d'octane (isoparaffines C₇, C₉) à partir d'oléfines légères par addition d'isobutane. La charge provient soit du craquage, soit du vapocraquage. Les alkylats obtenus constituent une base pour carburant qui répond à l'ensemble des critères des essences reformulées, leurs teneurs en aromatiques et d'oléfines sont très basses comme le montre le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Propriétés des principaux constituants des carburants ou bases.

| Base | NOM | NOR | TVR (bar) | Aromatiques (% vol.) | Oléfine (% vol.) |
|--------------------|------------|------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Essence FCC | 78-81 | 89-93 | 0.5 | 30 | 20 |
| Reformat | 87-92 | 96-105 | 0.37 | 70 | 0.7 |
| Alkylat | 90-94 | 92-97 | 0.55 | 0.4 | 0.5 |

Aux États-Unis, 11% en volume du pool essence sont constitués d'alkylats. La teneur en alkylats dans les carburants européens est de 6% en volume [22].

1.4.2.4. Conversion des coupes lourdes en coupes plus légères

Il existe un déséquilibre entre les rendements naturels des pétroles bruts et la demande du marché en produits pétroliers. Il convient donc de transformer les coupes lourdes excédentaires, qui ne sont utilisables qu'en tant que fuels, en carburants (essence, kérosène et gazole). Les unités de raffinage qui réalisent ces transformations sont appelées « unités de conversion ». Elles regroupent les unités de craquage catalytique, hydrocraquage (procédés catalytiques), viscoréduction et cokéfaction (procédés thermiques).

1.4.2.5. Craquage catalytique

Le procédé de craquage catalytique permet de transformer les distillats sous vide ($C_{20} - C_{50}$) en différentes coupes plus légères. Différentes coupes sont obtenues en sortie de l'unité :

- une coupe gaz ($C_3 - C_4$), (15 à 25 % en masse de l'effluent), très riche en oléfines ;
 - une coupe essence (environ 50 % en masse de l'effluent), riche en oléfines et en aromatiques et chargée en soufre, présentant un RON compris entre 90 et 95 ;
 - une coupe gasoil (environ 20-30 % en masse de l'effluent) ;
 - une coupe slurry (HCO) (environ 5 à 15 % en masse) ;
 - du coke (5 % en masse).
- Le catalyseur, sous forme de billes de quelques dizaines de micromètres de diamètre (50 à 70) est mis en œuvre en lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking (FCC)) [22].

1.4.2.6. Hydrocraquage

L'hydrocraquage est un procédé d'hydroconversion, qui travaille en présence d' H_2 et dont le but est de modifier le squelette hydrocarboné des molécules de départ. Cette modification peut être, soit une isomérisation sans

modification du nombre d'atomes de carbone, on obtient alors des huiles ; soit, un craquage avec modification notable du nombre d'atomes de carbone, on obtient alors des produits plus légers tels que l'essence, le kérosène et le gazole.

1.4.2.7. Viscoréduction

Le procédé de viscoréduction est également un procédé de craquage de molécules lourdes en molécules plus légères. Contrairement au craquage catalytique et à l'hydrocraquage, est un procédé thermique qui fonctionne donc sans catalyseur. Son principal objectif est de réduire la viscosité des résidus lourds.

Les produits obtenus après viscoréduction sont de qualité médiocre. Ils sont en particulier chargés en soufre et nécessitent des traitements d'hydrodésulfuration sévères pour pouvoir être mélangés au pool des produits. L'essence est par ailleurs envoyée au reformage catalytique pour améliorer son indice d'octane [19].

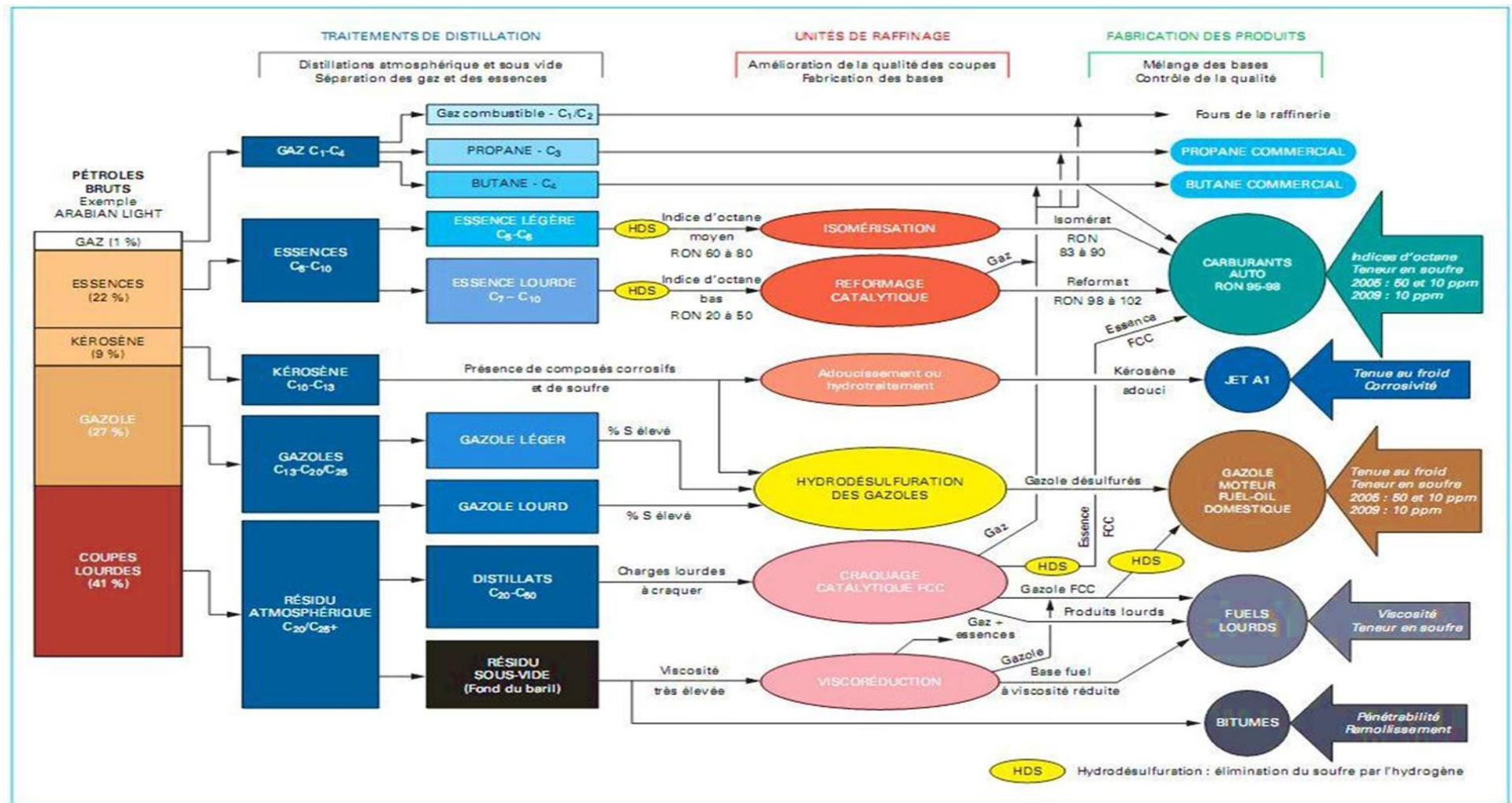


Figure 1.3 : Schéma simplifié d'une unité de raffinage

Source : doc IFP training

1.5. Caractéristiques et spécifications des essences

Les caractéristiques essentielles de l'essence automobile sont de deux ordres : les unes se rattachent à sa courbe de distillation, les autres à la constitution chimique des hydrocarbures qui la composent [23], cependant ces deux voies sont liées.

1.5.1. La densité

La densité est la caractéristique la plus simple à mesurer, elle est influencée par une autre propriété fondamentale qui est la composition chimique [24]. Si on utilise une essence de faible densité, elle entraînera une augmentation de la consommation et une mauvaise vaporisation. Avec une essence de forte densité, la consommation spécifique diminue, mais la pauvreté du mélange carburé se traduit par un manque de puissance [25].

1.5.2. La Distillation ASTM

Les essences sont des mélanges d'un grand nombre d'hydrocarbures ayant chacun des points d'ébullition différents [24]. L'intervalle va généralement du C₅ (35°C) à (C₁₅-C₁₆) (210°C). Si l'on note, quand on effectue une distillation au laboratoire, la température à laquelle on distille un certain volume d'essence, on obtient des points qui, réunis entre eux, donnent la courbe de distillation. Les températures sont données en ordonnées, les pourcentages distillés en abscisse [24].

La courbe de distillation ASTM reflète en un certain sens la composition du produit et la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés [25]. C'est ainsi que le point 10% de distillation ASTM peut caractériser suffisamment la richesse en hydrocarbures légers, le point 50%, le niveau moyen de la volatilité d'ensemble, le point 90% et le point final, la richesse en hydrocarbures lourds à points d'ébullitions élevés.

L'examen de la courbe de distillation ASTM d'une essence nous renseigne sur son comportement dans les moteurs, notamment en ce qui concerne les

facilités de départ à froid, les mises en action, les facultés d'accélération, les dépôts possibles dans les chambres de combustion, ...etc. [24].

Un suivi strict de la volatilité de l'essence est essentiel pour garantir un bon fonctionnement du moteur dans toutes les conditions. Si la volatilité est trop faible, le moteur démarre difficilement par temps froid, si elle est trop élevée, le moteur peut caler ou présenter des difficultés de redémarrage par temps chaud [26].

1.5.3. La Tension de Vapeur Reid

Cette caractéristique liée à la précédente a une grande importance en ce qui concerne le comportement du carburant dans le moteur. En fait, elle mesure l'aptitude plus ou moins prononcée d'un carburant à émettre des vapeurs [24] (importance de la proportion du point 10% ASTM).

Les spécifications de la Tension de Vapeur Reid imposent un maximum à ne pas dépasser : 800 g/cm^2 en hiver et 650 g/cm^2 en été.

Les éléments volatils favorisent le démarrage à froid en hiver, mais risquent de provoquer le givrage du carburant pendant la mise en température du moteur, par suite de l'humidité atmosphérique. On remédie à cet inconvénient en limitant la TVR et en ajoutant des additifs antigivres (ou antigel) à l'essence. De même en été, une trop forte proportion d'hydrocarbures légers peut provoquer l'arrêt du moteur par formation d'un bouchon de vapeur ou «vapor lock» [25].

1.5.4. L'Indice d'Octane

L'indice d'octane est la caractéristique la plus importante avec la volatilité. C'est une mesure de la valeur antidétonante du carburant ou, encore, son aptitude à supporter la compression.

Les carburants commerciaux sont composés d'un grand nombre d'hydrocarbures, réagissant différemment aux paramètres influençant la détonation (pression, température, richesse etc.) [24], le carburant idéal devrait posséder des isoparaffines et des oléfines dans ses fractions légères et des aromatiques dans sa partie lourde [25].

Cette caractéristique intéresse principalement le constructeur du fait qu'elle est déterminante pour le calcul de base de son moteur ; l'indice d'octane préside, en effet, au choix du taux de compression ; de ce choix découle les efforts supportés par les organes, donc leur dimensionnement, la rigidité, la puissance spécifique et enfin la consommation [24].

On peut dire que l'amélioration des rendements des voitures ces dernières années est due pour une large part à l'augmentation de l'indice d'octane de nos carburants.

La mesure de l'indice d'octane se fait par la méthode C.F.R (Cooperative Research), moteur monocylindrique, exceptionnellement robuste, à taux de compression variable construit par la société Wankesha (U.S.A) en 1928 [24].

Il existe deux procédures normalisées de détermination des indices d'octane : la méthode « Recherche » et la méthode « Moteur ». Les indices correspondants sont désignés par les sigles RON (Research Octane Number) et MON (Motor Octane Number).

Les distinctions entre ces deux procédures portent essentiellement sur les conditions de fonctionnement du moteur C.F.R, lors de la mesure ; ainsi, dans le premier cas (RON), le moteur tourne à 600 tr/min et le mélange air-carburant n'est pas réchauffé avant son admission dans le cylindre ; dans le second cas (MON), la vitesse de rotation atteint 900tr/min et la température d'admission 150°C.

La plupart des essences classiques présentent un RON compris entre 95 et 99, tandis que le MON se situe, le plus souvent, entre 85 et 89, la différence RON-MON est généralement proche de 10 points. Les deux indices d'octane permettent donc d'estimer la résistance à l'auto inflammation d'une essence. Plus les indices d'octane sont élevés, plus le constructeur automobile pourra augmenter le taux de compression et optimiser le déroulement de la combustion sans risque de cliquetis. Ce dernier est dû à l'augmentation de la température liée à l'augmentation de la pression régnant dans la chambre lors de la combustion des mélanges air/essence. Ce phénomène est néfaste pour le piston du moteur, le joint de culasse et les bougies.

Pour accroître l'indice d'octane d'un carburant, on peut utiliser, dans le supercarburant plombé, du plomb tétraméthyle ou du plomb tétraéthyle. Pour les supercarburants sans plomb, on utilise des composés organiques, comme le méthyl tertio butyl éther [26].

1.5.5. La teneur en Soufre

En dehors de ces qualités primordiales concernant la volatilité (distillation ASTM, TVR) et l'octane, le carburant automobile ne doit pas contenir de composés sulfurés malodorants ni de produits acides susceptibles de corroder les réservoirs et les moteurs. Les ennuis causés par la présence de soufre dans les essences sont de divers ordres.

La combustion donne des anhydrides sulfureux et sulfurique qui en présence de la vapeur d'eau forment un acide sulfurique dilué particulièrement corrosif [25]. Quand le moteur tourne, ces fumées nocives polluent l'atmosphère ; à l'arrêt le moteur se refroidit et, par condensation les produits de combustion piquent les chemises.

1.5.6. La Couleur

Pour les produits légers, la couleur est un critère de la qualité du fractionnement. Elle représente une indication sans intérêt du point de vue du fonctionnement du moteur, elle a cependant une importance commerciale indiscutable. La couleur d'un carburant s'examine par transparence par comparaison avec des verres étalons [24].

1.5.7. Spécifications des supercarburants

En raison de contraintes environnementales les spécifications internationales des essences continuent d'évoluer vers des essences propres. De plus, les nouvelles technologies automobiles exigent d'autres changements quant aux spécifications des essences. On assiste, dans les pays développés, à la suppression progressive du plomb, à l'introduction de produits oxygénés (alcools et éthers), à la diminution des concentrations en soufre et à la prise de

dispositions réglementaires sur la forme des courbes de distillation : tension de vapeur et point final [27].

Dans le tableau 1.2 sont représentées les spécifications des essences en Algérie conformément à la norme NA 8108-1992.

Tableau 1.2 : Spécifications des essences (Essences NA 8108 - 1992).

| Caractéristiques | Essence normale | Essence Super-Ethylée | Essence Super Sans Plomb |
|---|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| Densité à 15°C | 0,715-0,765 | 0,7300-0,7700 | 0,7300-0,7800 |
| NOR NOM | 89,0 Min - | 96,0 Min - | 95,0 Min - |
| Teneur en Plomb (g/l) | 0,65 Max | 0,65 Max | 0,013 Max |
| Teneur en benzène (%Vol) | - | - | - |
| Point d'éclair °C | - | - | - |
| Teneur en soufre (%Pds) | 0,15 Max | 0,15 Max | 0,15 Max |
| Période d'induction | 360 min | 360 min | 360 min |
| Stabilité à l'oxydation Corrosion à lame de cuivre | Classe 1 | Classe 1 | Classe 1 |
| Couleur | Non colorée | Non colorée | Non colorée |
| Distillation (%Vol) | | | |
| 10% | 70 Max | 70 Max | 70 Max |
| 50% | 140 Max | 140 Max | 140 Max |
| 95% | 195 Max | 195 Max | 195 Max |
| PF | 205 | 205 | 205 |
| Résidu (%Vol) | 2,5 max | 2,5 max | 2,5 max |
| Doctor Test | Négatif | Négatif | Négatif |
| Aromatique (%Vol) | - | - | - |
| Tension de Vapeur Reid (Kg/cm ³) | | | |
| Hiver | 0,800 | 0,800 | 0,800 |
| Été | 0,650 | 0,650 | 0,650 |

N.B : ces spécifications restent d'actualité à ce jour.

Remarque : La teneur en aromatiques ni la teneur en benzène ne figurent sur le tableau des spécifications des essences ci-dessus, cette exigence n'est pas applicable en Algérie si on se réfère à la norme NA 8108-1992.

1.6. Additifs pour essence

Pour adapter les essences aux nouvelles spécifications, les raffineurs ont fait appel à une nouvelle classe de procédés conduisant à la production des additifs à base des oléfines et des alcools.

Parmi ces composés oxygénés utilisés dans la formulation des carburants, les éthers apparaissent actuellement comme étant les composés privilégiés permettant de répondre aux besoins croissants induits par la politique de suppression du plomb dans les carburants ainsi que par l'évolution de leur qualité (haut indices d'octane). Cela entraîne aussi à une diminution de la teneur en oxyde de carbone et celle en hydrocarbures imbrulés des gaz d'échappement [25].

1.6.1. Les composés oxygénés

L'utilisation des composés oxygénés pour accroître le taux d'octane remonte à l'époque où l'essence au plomb a été éliminée à cause des risques pour la santé [27]. Ce sont des substances qui contiennent de l'oxygène comme les alcools ou les éthers, et peuvent être mélangés à l'essence en petites quantités (de 5% à 15%), afin d'améliorer la qualité du carburant.

Le MTBE (methyl-tertiary butyl ether) est pratiquement le seul éther fabriqué dans le monde. Il est formé par réaction du méthanol avec l'isobutane en présence d'un catalyseur acide (résine échangeuse d'ions).

Le TAME est attractif du fait de sa faible TVR et parce qu'il élimine les isoamylènes qui ont une très grande réactivité photochimique. Quand l'éthanol est utilisé à la place du méthanol, les produits obtenus à partir de l'isobutane et des isoamylènes sont respectivement, l'ETBE et le TAEE (tert-amyl ethyl ether) [28]. Le méthanol et l'éthanol peuvent être incorporés dans le supercarburant avec ou sans plomb. Dans le tableau 1.3 sont présentées les propriétés physico-chimiques des composés oxygénés utilisés comme additifs dans les essences.

Tableau 1.3 : Propriétés des composés oxygénés.

| Caractéristiques | MTBE | ETBE | TAME | DIPE | Méthanol | Éthanol | TBA | IPA |
|--------------------------------------|------|------|------|------|----------|---------|-------|------|
| Masse volumique (kg/m ³) | 746 | 750 | 750 | 730 | 796 | 794 | 792 | 789 |
| Température d'ébullition (°C) | 55.3 | 72.8 | 86.3 | 68.3 | 64.7 | 78.3 | 820.2 | 82.4 |
| Pression de vapeur (bar) | 0.55 | 0.4 | 0.25 | 0.34 | 5.24 | 1.54 | 1.03 | 0.95 |
| Chaleur de vaporisation (kJ/kg) | 337 | 321 | 310 | 310 | 1100 | 854 | 510 | 666 |
| Teneur en oxygène (%masse) | 18.2 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 49.9 | 34.7 | 21.6 | 26.7 |
| NOR | 118 | 118 | 115 | 110 | 123 -130 | 120 | 105 | 117 |
| NOM | 101 | 101 | 100 | 97 | 95 | 99 | 95 | 95 |

1.6.1.1. Le méthanol

Le méthanol possède un indice d'octane élevé et une aptitude à brûler en mélange pauvre. En revanche, c'est un produit agressif pour certains matériaux, organiques ou métalliques ; son pouvoir calorifique est inférieur à celui du pétrole ; il faut lui adjoindre un tiers solvant (alcool lourd ou mélange acétone-butanol-éthanol) pour éviter une démixtion (séparation en présence de traces d'eau du mélange liquide méthanol-supercarburant).

Le méthanol est produit par vapogazéification du charbon, de résidus lourds pétroliers (coke, asphalte), de biomasse (surtout dans les pays pauvres en énergie et riches en biomasse forestière, tels l'Afrique ou le Brésil) ou à partir de gaz naturel [29].

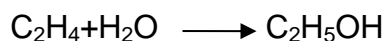
1.6.1.2. L'éthanol

L'idée d'utiliser l'éthanol comme carburant a été conçue par Henry Ford, quand il développait sa première automobile. Aux États-Unis, l'utilisation du mélange d'essence à base d'éthanol a débuté vers la fin des années 1970, et a contribué à réduire les émissions de monoxyde de carbone, tel que requis par le Clean Air Act de 1990.

Traditionnellement, l'éthanol est mélangé dans une proportion de 5 à 10% à l'essence (sous l'appellation de E5 ou E10, respectivement) ou, il peut être utilisé

comme produit de base pour la production d'additif à haute teneur d'octane destiné à la production de carburant à base d'éther.

L'éthanol peut être produit soit par l'hydratation de l'éthylène :



(L'éthylène est généralement produit par le Steamcracking (vapocrackage) du gaz naturel [30].

Ou à partir des biomasses après fermentation des céréales ou d'autres produits ou sous-produits agricoles et forestiers [31]. L'éthanol présente sensiblement les mêmes avantages et inconvénients que le méthanol [29]. L'éthanol comme le méthanol, conduit au phénomène de démixtion, mais à un degré moindre, pour l'éviter il faudrait que la teneur en eau ne dépasse pas les 3000 PPM [22, 32, 33].

1.6.1.2.1. Avantages de l'éthanol

- Gain d'indice d'octane : L'éthanol, ajouté à raison de 5 à 10% dans les essences, présentes des indices d'octane de mélange atteignant respectivement 120-125 pour le RON, 95 à 100 pour le MON [34].
- Volatilité : L'introduction de l'éthanol dans l'essence entraîne un accroissement de la tension de vapeur (TVR). L'accroissement enregistré, pour des teneurs en éthanol égal ou supérieur à 3%, est de l'ordre de 60 à 80 mbar. On note qu'une essence à 5% d'éthanol devra contenir à volatilité égale, 1% de moins de coupes C₄ qu'une essence classique. Cette contrainte tend à réduire le nombre d'octane puisque le butane présente une bonne résistance aux cliquetis [22, 34,35].
- Émission de polluants : Le fait que l'éthanol contient de l'oxygène constitue un facteur favorable pour la réduction des émissions de certains polluants (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés, particules). Par ailleurs, ce produit diminue, dans la formulation des carburants, la teneur en

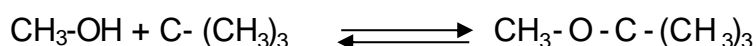
constituants comme les aromatiques et les oléfines, générateurs de polluants [31, 32, 34, 36].

1.6.1.2.2. Inconvénients de l'éthanol

L'éthanol est un solvant, il présente une affinité vis-à-vis de l'eau. De ce fait, il est souhaitable de ne pas le transporter par pipe (cout très élevé). Toutefois, il existe deux alternatives, soit par citerne soit par trains directement au terminal [37, 38]. Aussi, l'addition de l'éthanol peut contribuer à accroître l'encrassement des soupapes d'admission [36].

1.6.1.3. Le MTBE

Le MTBE est une simple molécule de cinq atomes de carbone classe comme alkyl éther. Il a une teneur en oxygène de 18% poids, un indice d'octane de 110 et une tension de vapeur de 8 psi [39]. C'est un additif qui, rajouté a une essence, augmente son indice d'octane, il améliore aussi la combustion parce qu'il contient un atome d'oxygène. De plus, il est miscible en toute proportion à l'essence, à la différence du méthanol ou de l'éthanol. Le MTBE est obtenu à partir de l'isobutane contenu dans une coupe C4 et de méthanol, selon la réaction suivante :



Comme charge, on peut faire appel aussi bien à des effluents C4 de craquage catalytique qu'à des coupes de vapocraquage. Le méthanol pour sa part peut avoir diverses origines : gaz naturel, naphta, résidu pétroliers, charbon, lignite, gazéification directe de la biomasse [39].

1.6.1.3.1. Avantages du MTBE

L'usage du MTBE dans la formulation des carburants présente de nombreux avantages :

- Grâce à l'effet de dilution, le recours du MTBE permet tout d'abord aux raffineurs de réduire les concentrations des composants indésirables que sont le benzène, les autres aromatiques et les composés soufrés.

- L'incorporation du MTBE permet de compenser partiellement la perte d'indice d'octane liée aux contraintes de raffineries qui seraient nécessaires pour réduire les teneurs en aromatiques, soufres et oléfines des carburants.
- Il peut être transporté aussi bien par pipeline que par bateau, par train ou par citerne.
- Son oxygène permet de réduire les émissions de monoxyde de carbone.

En effet, l'expérience américaine montre que, l'introduction du MTBE dans les essences a réduit de 15% au moins les émissions de polluants automobiles (CO, CO_x...) [40].

1.6.1.3.2. Inconvénients du MTBE

Le principal impact environnemental de cette molécule est la contamination des eaux de surface et des nappes phréatiques qu'ils rendent inconsommables de par le gout et l'odeur [41, 42]. En effet, les propriétés physico-chimiques du MTBE (Forte solubilité dans l'eau, faible adsorption dans les sels, très faible biodégradabilité) s'expliquent qu'il soit facilement entraîné par les eaux de pluie et de ruissellement dans les rivières et les eaux souterraines, et qu'il puisse s'y accumuler [40]. Ce produit a vu son interdiction ces dernières années aux États-Unis) [42].

1.6.1.4. Conditions d'incorporation de produits oxygénés

Le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool butylique, l'alcool butylique secondaire, l'alcool tertibutylique (TBA), l'alcool isobutylique ainsi que le MTBE, le TAME et l'ETBE sont des composés oxygénés organiques que l'on peut actuellement utiliser comme composants de carburants de substitution et/ou agents stabilisateurs respectivement pour l'essence, le supercarburant et le supercarburant sans plomb. Des mélanges de ces composés sont également acceptables. L'expression « agents stabilisants » se réfère à certaines substances qui sont ajoutées pour faciliter la prévention de la séparation de la phase des mélanges carburants/composants de carburants de substitution [43].

1.6.2. Les alkyls de plomb

Le plomb présentait deux autres avantages d'importance : il assurait une meilleure lubrification à température élevée et une bonne étanchéité entre soupapes et sièges de soupapes [44]. De plus les alkyls de plomb exercent une influence directe et indirecte sur l'indice d'octane route des carburants, c'est à dire sur leur résistance réelle au phénomène de cliquetis, plus particulièrement à haute vitesse [45].

Ce sont des réglementations liées à la protection de l'environnement (toxicité du plomb lui-même –maladie du saturnisme-, risque d'empoisonnement des catalyseurs de post-traitement) qui ont conduit de nombreux pays à arrêter l'emploi d'alkyles de plomb à partir des années 1970. Cette évolution se poursuivra inéluctablement pour aboutir à une suppression totale de l'adjonction de plomb dans les essences [25].

1.7 Plan d'expérience

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt «y» et des variables «x». Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x) \quad (1.1)$$

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [46].

1.7.1. Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables (facteurs). La

réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut (Figure 1.4).

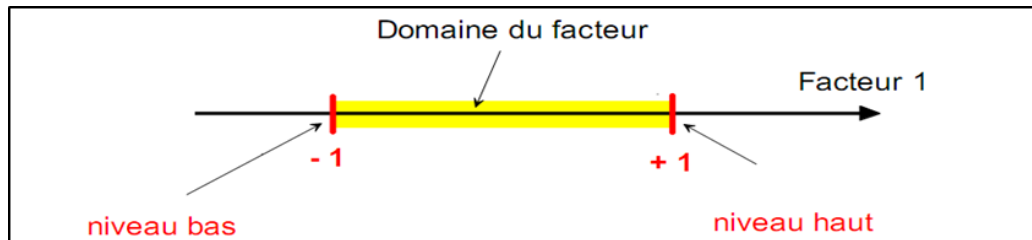


Figure 1.4 : Le domaine de variation du facteur.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux. Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais Figure 1.5.

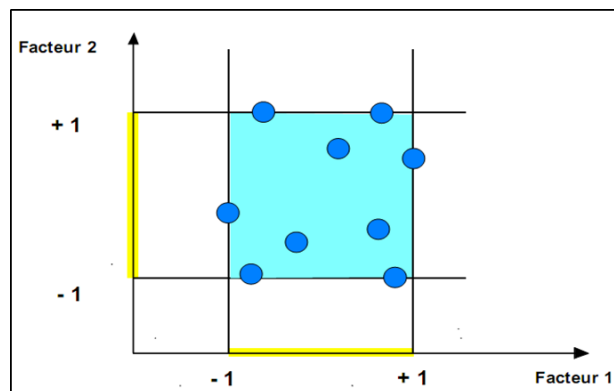


Figure 1.5 : Points expérimentaux représentés dans le domaine d'étude

1.7.2. Notion de surface de réponse

Les niveaux « x_i » représentent les coordonnées d'un point expérimental et « y » est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe

orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental ($k+1$). Un plan à deux facteurs ($k=2$) utilise un espace à trois dimensions ($k+1=3$) pour être représenté. À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 1.6).

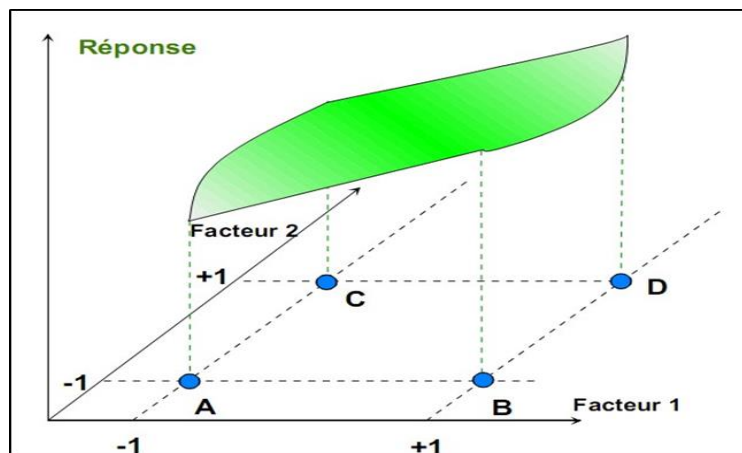


Figure 1.6 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface

1.7.3. Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs et qui prend la forme d'un polynôme :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (1.2)$$

Où

y : est la réponse ou la grandeur d'intérêt.

x_i : représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.

a_0, a_i, a_{ij}, a_j : sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [46].

1.7.4. Plan de mélanges :

Généralement on choisit les plans de mélange quand on a les critères suivants :

- La somme des concentrations des constituants est une constante (contrainte fondamentale), si la concentration de l'un des composants augmente les concentrations des autres constituants doit obligatoirement diminuer ;
- La réponse étudiée doit être uniquement fonction des concentrations des constituants.

1.7.4.1.Type de mélanges

Tous les mélanges sont soumis à la contrainte fondamentale, cependant il arrive très souvent dans la pratique que les constituants eux-mêmes doivent varier entre une limite minimale et une limite maximale selon la présence de ces limites les plans de mélange ont été classé en 5 types nous allons aborder que les 3 premiers types, car les deux derniers ne rentrent pas dans le cadre de notre étude [47].

a) Mélange de type I :

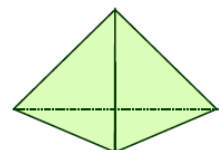
Tous les facteurs de mélange sont de domaines $0 \leq x_i \leq 1$. Les mélanges de type I ne procèdent ni de limite inférieure ni de limite supérieure [47,48]. Le domaine est un Tétraèdre régulier dont les sommets sont les substances pures. Les plans possibles sont soit un plan simplexe centroïde soit un réseau simplexe (ou "simplex latin design").



k = 2



k = 3



k = 4

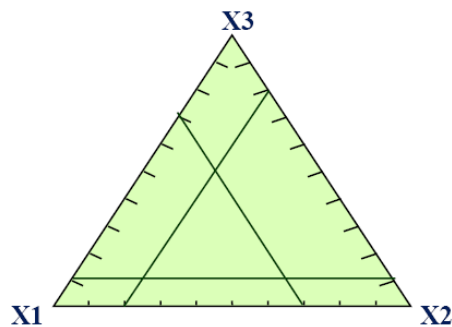
b) Mélange de type II :

Au moins, un des facteurs de mélanges procède une limite inférieure $\neq 0$ donc le domaine est de la forme domaines $L_i \leq X_i \leq 1$ [47,48].

Quand les proportions des constituants sont soumises à des contraintes inférieures, le domaine expérimental est un tétraèdre et les plans de mélange classiques peuvent être utilisés après transformation :

$$X_i = L_i + (1-L) Z_i$$

$$\text{Avec : } L = L_1 + L_2 + \dots + L_k$$

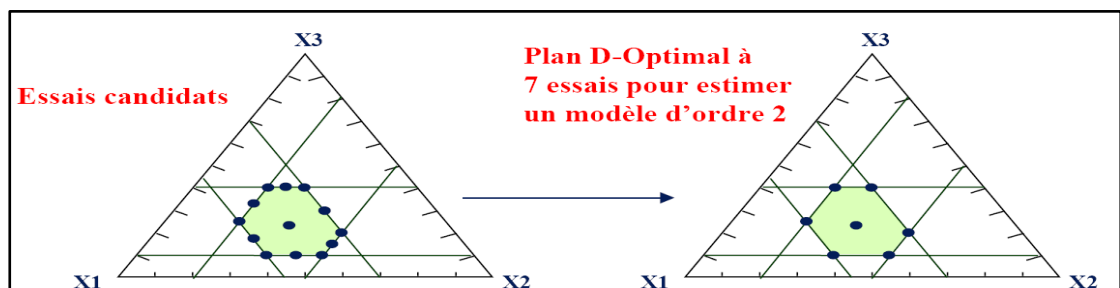


c) Mélange de type III

Pour ce type de mélange les facteurs de mélange sont définis par des domaines de la forme $L_i \leq X_i \leq U_i$, c'est-à-dire qu'il possède une limite maximale et une limite minimale au même temps. Quand les proportions des constituants sont soumises à des contraintes inférieures et supérieures, le domaine expérimental est un polyèdre irrégulier et les plans de mélange classiques ne peuvent plus être utilisés [47,48].

Dans notre cas, il s'agit d'un mélange de type III et afin de dresser un plan d'expérience, il existe différentes méthodes, nous avons retenu la méthode D-optimal dont le principe est le suivant :

- Générer un ensemble de m essais "candidats" (Sommets de polyèdre, milieux des arêtes et des faces, centre du polyèdre).
- Choix de n essais dans les m par un algorithme de D-Optimalité [49].

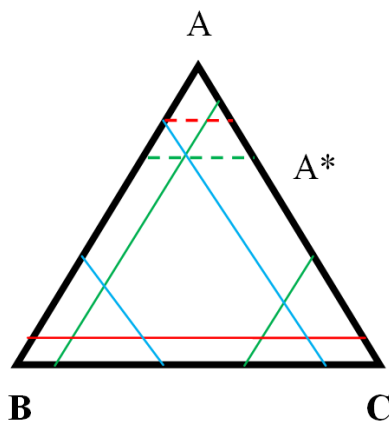


1.7.4.2. Le plan D-optimal

Les étapes à suivre par l'expérimentateur pour dresser un plan d'expérience D- optimal :

1. Définit le domaine d'étude restreint et indique les limites basses et hautes de chaque constituant, il vérifie la compatibilité des limites ;

Le principal problème rencontré avec les mélanges de type III est qu'il y ait incohérences des contraintes. Dans la figure ci-dessous nous voyons que tous les points qui se trouvent entre la limite supérieure de A (pointillés rouges) et l'intersection des limites supérieures de B et C (A* pointillés verts) ne sont pas cohérents. Et donc pour corriger ces incohérences la démarche est la suivante :



Calcul de :

- R_a , la mesure linéaire du Simplexe A
(Simplexe des contraintes inférieures)
- et R_b la mesure linéaire du Simplexe B
(Simplexe des contraintes supérieures) :

$$R_a = 1 - \sum a_i \quad (1.3)$$

$$R_b = \sum b_i - 1 \quad (1.4)$$

et l'étendue R_i du constituant i : $R_i = b_i - a_i$

Il y a compatibilité :

- des contraintes supérieures si toutes les étendues R_i ($i = 1, \dots, q$) sont inférieures à R_a .
- des contraintes inférieures si toutes les étendues R_i ($i = 1, \dots, q$) sont inférieures à R_b .

Dans le cas où il y a incompatibilité, il faut remplacer les contraintes supérieures (inférieures) incompatibles par les contraintes supérieures (inférieures) implicites :

$$b_i^* = R_a + a_i \quad a_i^* = b_i - R_a$$

Les contraintes expérimentales ne permettent pas toujours d'être dans les conditions idéales des plans d'expériences. Par exemple, les réglages de l'appareil ne permettent pas d'atteindre les niveaux préconisés par la théorie ou des combinaisons de niveaux peuvent se révéler dangereuses : réaction explosive pour les chimistes, concentration toxique pour les médecins, etc. Dans cette situation, il est extrêmement commode d'utiliser les plans D-optimaux. Le choix de l'emplacement des points expérimentaux nécessite alors un logiciel de plans d'expériences. Il suffit de préciser le nombre d'expériences que l'on désire effectuer et le modèle a priori. Le logiciel calcule alors, grâce à un algorithme d'échange, le plan le mieux adapté à l'étude [50].

2. Définit le modèle mathématique qu'il souhaite utiliser pour faire ces prévisions. Puis, il utilise un logiciel pour calculer le nombre de sommets extrêmes, le nombre d'arrêtes et le nombre de face. Il calcule les coordonnées de tous les points expérimentaux possibles. Ce sont les points candidats [50]

3. Définis le nombre d'essais souhaité ;

4. Lance le calcul de l'algorithme du déterminant maximal : À la fin du calcul, l'expérimentateur est capable, avant de réaliser le premier essai, de relier le nombre et l'emplacement des points expérimentaux à la précision des réponses qu'il calculera avec le modèle mathématique prédictif. S'il n'est pas satisfait, il recommence le calcul avec un nombre d'essais plus grand [50].

Le plan ainsi obtenu est un plan D-optimal. La précision sur les réponses calculées, dépend de la précision sur les coefficients du modèle et nous savons que cette dernière est donnée par :

$$Diag V(\vec{b}) = \sigma_r^2 Diag (X^t X)^{-1} \quad (1.5)$$

Relation dans laquelle :

σ_r^2 : La variance des résidus ;

X : La matrice de calcul qui dépend de l'emplacement des points expérimentaux et du modèle mathématique postulé ;

\vec{b} : Le vecteur des coefficients calculés par régression multilinéaire avec le critère des moindres carrés.

Au cours du calcul, les éléments de la matrice de dispersion sont divisés par le déterminant de X^tX . On a donc intérêt à avoir le plus grand déterminant possible pour diminuer ces éléments et ainsi réduire la variance des coefficients du modèle mathématique [51].

La recherche d'un déterminant élevé est réalisée par des algorithmes de calcul. Les plus connus sont l'algorithme de Mitchell et l'algorithme de Fedorov. Les logiciels de plans d'expériences les utilisent avec des raffinements pour accélérer les calculs et obtenir de fortes valeurs de ce déterminant [49, 51].

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

2.1 Introduction

Le processus de formulations des essences super sans plomb, de modélisation de leurs propriétés et d'optimisation réalisé dans cette étude, passe par une série d'études expérimentales effectuées selon les étapes suivantes :

- Échantillonnage des bases et de l'essence super sans plomb commerciale produites à la raffinerie de Skikda ;
- Caractérisation de ces bases, des nouvelles bases (MTBE et éthanol) ainsi que l'essence commercialisée ;
- Identification des intervalles de variation des contributions des bases dans le mélange ;
- Élaboration d'un plan de mélange ;
- Formulation des essences obtenues à partir des plans mélanges ;
- Caractérisation des essences reformulées ;
- Modélisation des propriétés (densité, TVR et NOR) pour l'essence E10 ;
- Validation des modèles élaborés.
- Optimisation des formulations.

2.2. Matériaux utilisés

2.2.1. Protocole d'échantillonnage

L'étape d'échantillonnage des matériaux utilisés pour réaliser notre étude est une étape cruciale, c'est une opération délicate qui nécessite le plus grand soin, car elle conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. En plus d'un matériel conforme et un personnel habilité. Il s'agit de minimiser les risques associés à la contamination et préserver l'intégrité des échantillons recueillis.

L'échantillonnage a été réalisé conformément à la méthode normalisée ISO 3170 [52] et ISO 3171 [53] et à la méthode TOTAL 547/76.

Ces normes s'appliquent à l'échantillonnage de produits pétroliers, de pétroles bruts et de produits intermédiaires, stockés dans des réservoirs à la pression atmosphérique ou approchante, ou acheminés par oléoducs. Elles spécifient des méthodes manuelles de prélèvement à employer en vue d'obtenir des échantillons d'hydrocarbures liquides ou semi liquides.

2.2.2 Équipement et matériaux requis

Le matériel nécessaire pour effectuer l'échantillonnage sur site de la raffinerie (Figure 2.1), comprend des fûts de volume compris entre 25 et 28 litres, bien repérés, résistants, ne se déformant pas sous l'effet de la tension de vapeur du produit à échantillonner au moment de ou après échantillonnage, leurs propriétés est contrôlée.

Un fût de slops pour rinçage des lignes et des fûts, d'un volume égal à celui des fûts de prélèvement.

Des flexibles de deux mètres, ou plus suivant la nécessité, pouvant résister à une pression de 2 bars (type caoutchouc toile), avec raccords adaptés.

Un dispositif métallique (manifold) comprenant trois vannes et deux manomètres de pression, l'un « M1 » gradué de 0 à 15 bars, l'autre « M2 » gradué de 0 à 5 bars, en plus des raccords à l'entrée et à la sortie.

Trois tubes plongeurs en acier inox avec raccord femelle et bouchon se vissant sur le col fileté de 59 mm et plongeant dans le fût jusqu'à environ 13 mm de fond d'extrémité plongeante de chacun des tubes doit être taillée à 45°.

Trois tubes de sortie en acier inox avec bouchon se vissant sur la bande de 59 mm chaque tube plonge à l'intérieur du fût de manière à disposer d'un espace libre de 5% volume environ au-dessus de la surface du brut, il est plongé à l'extérieur d'un flexible de 0.5 m et d'un raccord mâle.

Ces tubes peuvent être soit :

- Vissés sur la seconde bande des fûts ;
- Concentriques avec les précédents et former dans ce cas une seule pièce.

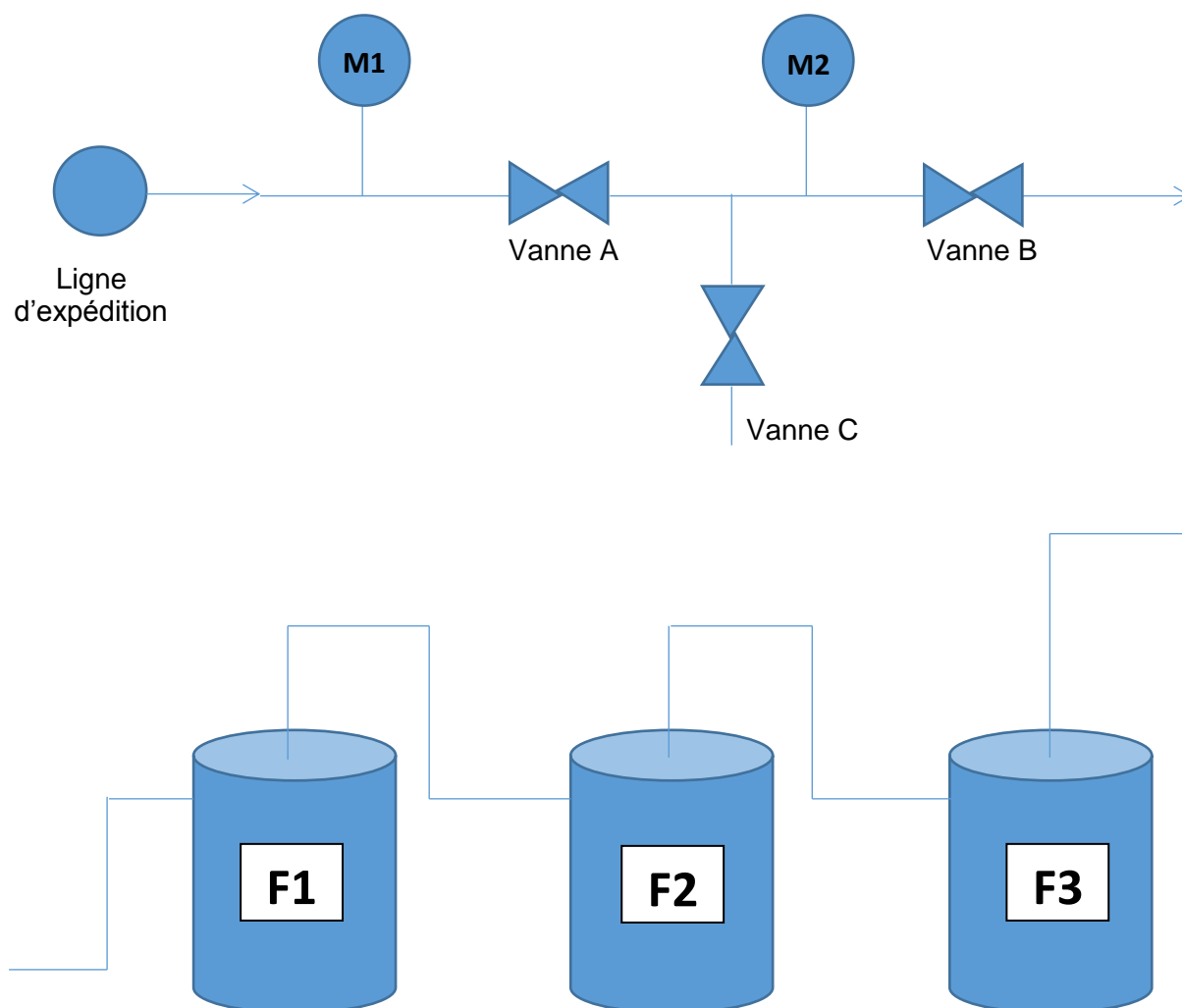


Figure 2.1 : Schéma d'échantillonnage

2.2.3 Méthode d'échantillonnage

Les produits échantillonnés sont l'essence super sans plomb commercialisée et les bases de formulations des super carburants issues de la raffinerie de SKIKDA.

Toutes les précautions nécessaires pour avoir un échantillon représentatif de la population échantillonnée doivent être respectées :

Visser les tubes plongeants sur les fûts, les relier conformément au schéma de la figure 2.1.

Les mettre à la terre dans le cas où le brut circule dans la ligne de prise d'échantillons à une vitesse supérieure à 1m/s.

Leur affecter un numéro d'ordre : l'échantillon à prélever passera successivement dans les fûts marqués 1, 2, 3.

Brancher le flexible, de deux mètres au manifold et faire provisoirement déboucher l'extrémité libre dans un fût de slops.

- Mettre le manifold sous pression en ouvrant la vanne « A » de la ligne de prise d'échantillon ;
- Noter la pression sur le manomètre M1 ;
- Rincer la ligne d'échantillonnage, le manifold et le flexible en ouvrant en grand la vanne « C » et légèrement la vanne « B » ;
- Relier l'extrémité libre du flexible au tube d'entrée plongeant dans le premier fût repéré « A » ou « 1 » ;
- Faire couler l'échantillon dans les fûts en réglant l'ouverture de la vanne « B » de telle façon que la pression en val du manifold, indiquée sur le manomètre M2, reste inférieure à 0,3 bar au cours du remplissage du 1^{er} fût.

Remarque : la pression dans les fûts augmente normalement au cours de l'échantillonnage elle varie avec la viscosité et la masse volumique de l'échantillon à prélever, mais ne doit jamais dépasser 1 bar. Si elle dépasse cette valeur, fermer la vanne d'arrivée de l'échantillon « A », vérifier le matériel et recommencer le prélèvement.

- Lorsqu'il reste encore un volume libre d'au moins cinq litres dans le fût de slops, fermer les vannes « B » et « C », écarter le fût de slops ;
- Laisser la pression s'équilibrer dans les fûts ;
- Démonter les raccords, dévisser les tubes et boucher les fûts.
- Fermer la vanne « A » de la ligne d'échantillonnage du produit à prélever, vider le manifold et le flexible de deux mètres dans le fût de slops en ouvrant la vanne « B ».

Les conditions d'échantillonnage (lieu de prélèvement, heure de prélèvement, pression de ligne, température extérieure et autres observations jugées utiles doivent être consignées.

Les indications portées sur les fûts permettent de les identifier sans erreur (nom de l'échantillon, date, numéro de référence) et de repérer leur numéro d'ordre de remplissage.

Ces fûts d'échantillons sont transportés au laboratoire et sont gardés fermés dans un réfrigérateur réglé à une température de -4°C jusqu'au moment de l'analyse.

Afin de minimiser la perte des légers lors de la manipulation, les récipients destinés pour les mesures de TVR et ceux utilisés dans la formulation des essences doivent être refroidis à - 4°C avant prélèvement de l'échantillon.

2.2.4. Essence commercialisée de référence

Il est important de signaler qu'une essence super sans plomb commerciale algérienne fabriquée par la raffinerie de SKIKDA, sans aucun additif oxygéné, est utilisée comme référence pour comparer ses propriétés avec celles des essences reformulées au laboratoire.

Les essences obtenues doivent présenter les mêmes caractéristiques que l'essence commercialisée, le cas échéant, les dépasser en matière de qualité, tout en restant dans les limites fixées par les spécifications.

Les résultats de la caractérisation physicochimique de ce produit se résument dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Caractéristiques de l'essence super sans plomb commercialisée

| Caractéristiques | Essence Super sans plomb Commercialisée | Spécifications Algériennes (NA 8108 – 1992) |
|---|--|--|
| Densité à 15°C | 0,7780 | 0,7300-0,7800 |
| TVR (kPa) | 51,7 | Max 0,650 |
| Teneur en soufre (ppm) | 3,0 | 0,15 Max |
| Teneur en plomb (g/l) | Traces | 0,013 Max |
| Indice d'Octane NOR | 95 | 95,0 Min |
| Corrosion à la lame de cuivre | 1a (négatif) Classe 1 | Classe 1 |
| <u>Distillation ASTM : (°C)</u> | | |
| 10 %vol. | 60 | 70 Max |
| 50 %vol. | 112 | 140 Max |
| 95 %vol. | 173 | 195 Max |
| Point Final | 185 | 205 |
| Résidu % vol. | 0,5 | 2,5 max |
| <u>Analyse chromatographique (%poids):</u> | | |
| n. Paraffines | 13,09 | - |
| Iso. Paraffines | 14,75 | - |
| Naphtènes | 8,46 | - |
| Aromatiques* | 63,10 | - |
| Oléfines | 0,61 | - |
| Masse molaire | 97 | - |

Le Tableau 2.1 montre que l'essence super sans plomb de la raffinerie de Skikda ne contient pratiquement pas de plomb. Sa teneur en aromatiques est trop élevée et dépasse les spécifications imposées (35%). Les spécifications algérienne selon la norme (Essences NA 8108 – 1992) ne définissent pas une valeur particulière limite de la teneur en aromatiques.

Toutefois, et vu l'évolution des spécifications dues aux contraintes environnementales imposent des valeurs ne dépassant pas les 35%. Cette teneur est due à l'adjonction dans la formulation des essences de bases à forte aromaticité (aromatiques lourds, toluène, réformât lourd...etc.) pour compenser l'indice d'octane perdu suite à la suppression du plomb.

Par contre, la teneur en soufre de l'essence super sans plomb commercialisée dépasse la valeur des spécifications algériennes imposée qui est de 0.15 ppm max.

2.2.5. Bases de formulation

Pour formuler ses essences super sans plomb, la raffinerie de Skikda dispose d'une panoplie de bases qu'elle mélange au niveau du « pool essence » à des proportions bien définies afin, de produire une essence commercialisable dont les caractéristiques sont prédéfinies.

Il s'agit de : la coupe toluène (x_1), le platformat (x_2), la coupe naphta (x_3), le reformat lourd (x_4), la coupe n- pentane (x_5),

1. La Coupe toluène (x_1) :

C'est une coupe riche en toluène et provient principalement de la conversion catalytique du pétrole, de l'aromatisation des hydrocarbures aliphatiques et des fours de cokerie.

2. Le platformat (x_2) :

Le platformat est issue de l'unité de platforming catalytique. C'est la base la plus importante. Elle présente les mêmes propriétés qu'un super carburant, avec un coût de production élevé.

3. La coupe naphta (x_3) :

Cette coupe possède des propriétés similaires à celles de l'essence en termes de densité, TVR (Tension de vapeur REID), % en soufre, distillation ASTM, toutefois, son indice d'octane est bas.

4. Le reformat lourd (x_4) :

Ce produit est issu du reforming catalytique, le reformat est la seule base qui peut être produite en quantités suffisantes et qui satisfait aux normes en NOR et NOM. Le reformat est essentiellement constitué d'aromatiques (70%) ayant moins de 10 atomes de carbone.

5. La coupe n-pentane (x_5) :

Contrairement à sa dénomination, ce n'est pas un corps pur, mais une coupe pétrolière où le n-pentane est prédominant, cette coupe est extraite du reformat pour diminuer sa teneur en produits légers.

Dans notre étude nous avons utilisé ces mêmes bases dans les formulations auxquelles nous avons introduit de nouvelles bases qui sont le MTBE (x_6) et l'éthanol (x_7).

1. Le MTBE (x_6)

Est un produit importé par la raffinerie de SKIKDA, dans le cadre d'un projet de formulation d'une nouvelle catégorie d'essences sans plomb. La quantité de MTBE disponible était très insuffisante, ce qui nous a contraints à limiter le nombre d'expériences.

2. L'éthanol (x_7), est un produit pur disponible au laboratoire.

Les bases de (x_1), (x_2), (x_3), (x_4) à (x_5) sont mélangées à des proportions définies par le plan de mélange établi, l'éthanol à 10%vol pour obtenir l'essence SP95E10 (ou E10), et le MTBE à 15%vol.

Une caractérisation physico-chimique de ces différentes bases a été effectuée au laboratoire Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des bases de formulation.

| Caractéristiques | Platformat | Coupe Toluène | Naphta | Coupe n-Pentane | Reformat lourd | Éthanol | MTBE |
|---|------------|---------------|--------|-----------------|----------------|---------|--------|
| Densité à 15°C | 0,8048 | 0,8308 | 0,6649 | 0,6620 | 0,8715 | 0,7935 | 0,7431 |
| Indice de réfraction à 20 °C | 1,4588 | 1,4726 | 1,3766 | 1,3777 | 1,4562 | 1,3613 | 1,3752 |
| TVR (kPa) | 23,9 | 6,7 | 91,9 | 91,9 | 2,5 | 15,1 | 56,0 |
| NOR | 98,0 | 107,8 | 71,1 | 78,8 | 108,0 | 125,0 | 110,8 |
| Distillation ASTM (°C) : | | | | | | | |
| Point Initial | 48,3 | 111,9 | 28,3 | 29,9 | 144,0 | - | - |
| 5 %vol. | 76,7 | 113,5 | 39,8 | 38,9 | 146,7 | - | - |
| 10 %vol. | 87,0 | 113,7 | 42,4 | 41,2 | 146,8 | - | - |
| 50 %vol. | 135,5 | 116,2 | 57,6 | 55,4 | 151,3 | - | - |
| 70 %vol. | 150,9 | 118,9 | 67,7 | 65,5 | 156,3 | - | - |
| 90 %vol. | 170,9 | 128,0 | 83,3 | 82,4 | 168,9 | - | - |
| Point Final | 200,0 | 136,3 | 102,0 | 100,2 | 210,0 | - | - |
| Analyse chromatographique (%pds) | | | | | | | |
| n-paraffines | 10,0 | 4,6 | 49,3 | 46,7 | 1,0 | - | - |
| Isoparaffines | 21,4 | 16,1 | 36,2 | 39,9 | 10,0 | - | - |
| Oléfines | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,08 | 0,06 | - | - |
| Naphtènes | 6,3 | 3,2 | 12,2 | 11,0 | 18,4 | - | - |
| Aromatiques | 61,2 | 75,7 | 2,3 | 2,1 | 70,5 | - | - |

Le tableau 2.2, montre que les bases qui présentent une teneur en aromatiques élevée, telles que le platformat, le reformat lourd et le toluène sont celles qui présentent les valeurs d'indices d'octane les plus élevées. Leurs valeurs de TVR sont faibles.

Par contre les bases à tendance paraffinique comme le n-pentane et le naphta ont des indices d'octane bas et des densités basses. Elles enregistrent les valeurs de TVR les plus élevées comparées aux autres bases.

Le MTBE et l'éthanol (Tableau 2.2) présentent des indices d'octane élevés. Ce qui leur permet de contribuer fortement à l'augmentation de l'indice d'octane dans le mélange.

- Courbes de distillation ASTM D86 des bases

La courbe de distillation ASTM représente l'évolution de la fraction distillée en volume, en fonction de la température à pression atmosphérique. Les résultats de la distillation ASTM D86 des différentes bases sont rapportés sur les figures suivantes :

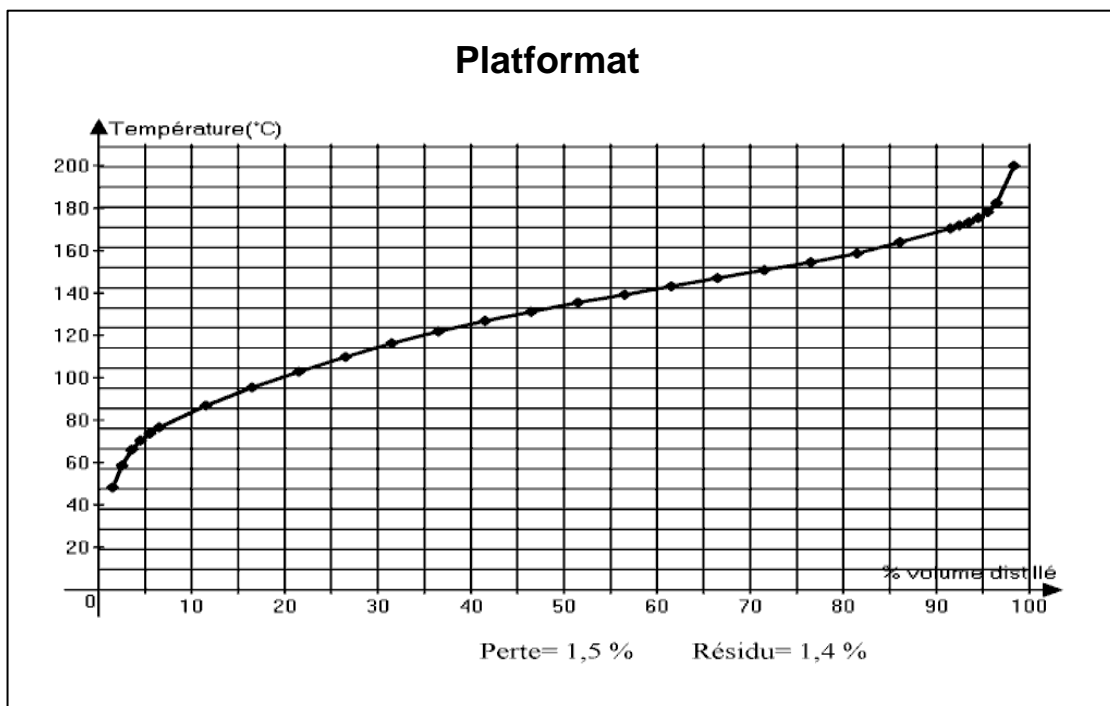


Figure 2.2 : Courbe de distillation ASTM D86 du platformat.

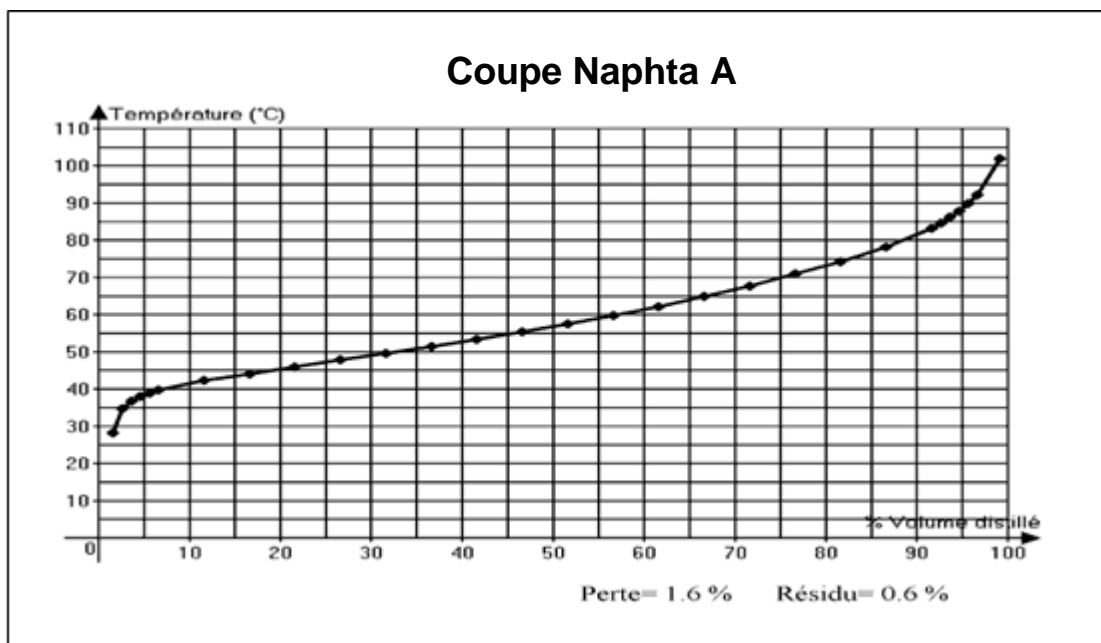


Figure 2.3 : Courbe de distillation ASTM D86 de la coupe Naphta.

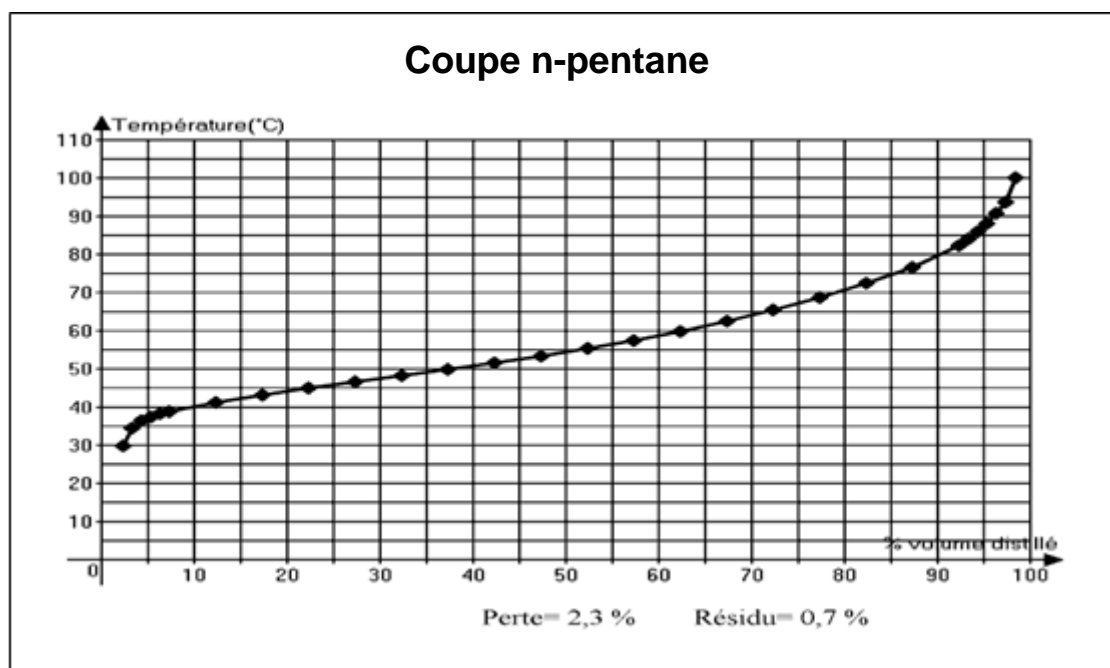


Figure 2.4 : Courbe de distillation ASTM D86 de la coupe n-pentane.

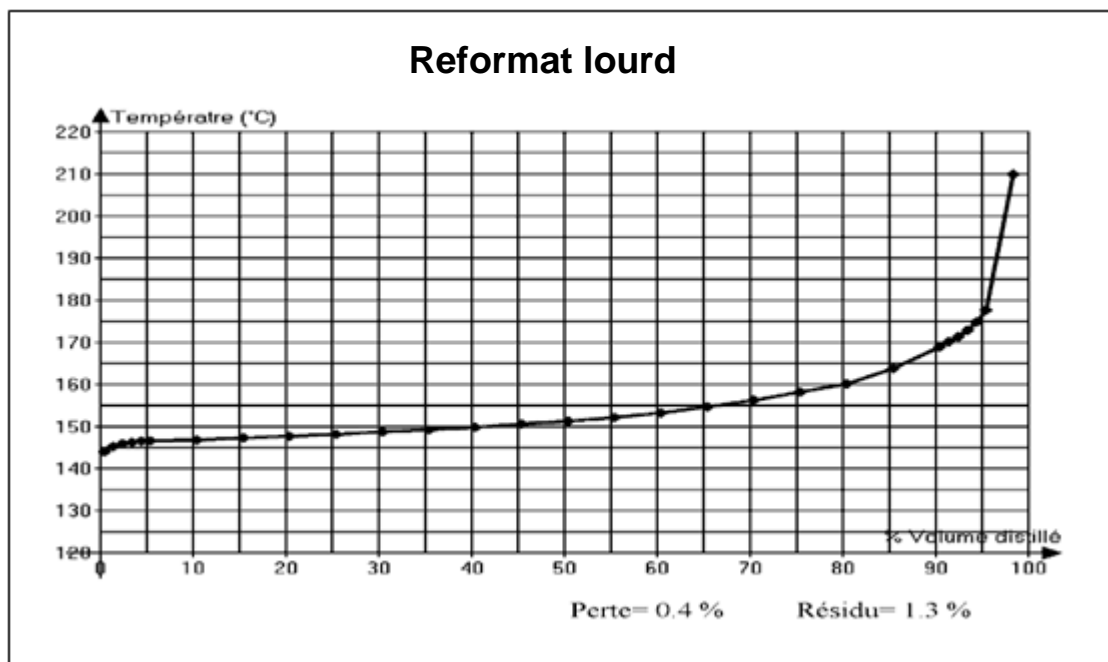


Figure 2.5 : Courbe de distillation ASTM D86 du reformat lourd.

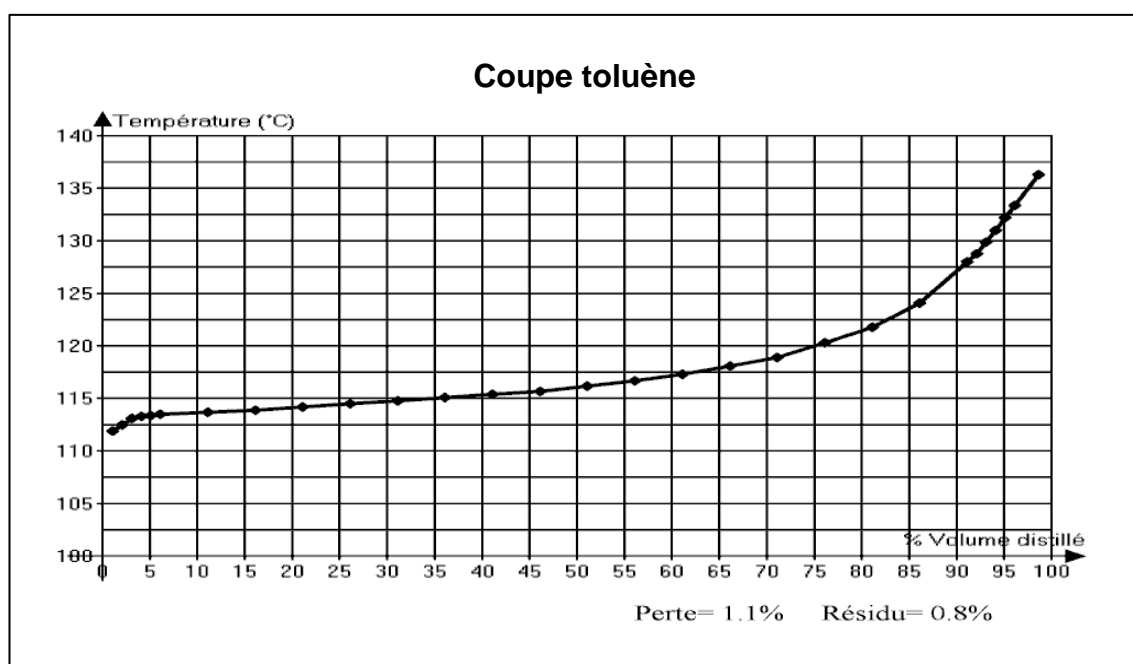


Figure 2.6 : Courbe de distillation ASTM D86 de la coupe toluène.

Nous remarquons que les courbes de distillation ASTM D86 des coupes naphta, n-pentane et du platformat (Figures 2.1, 2.2 et 2.3) présentent ont des

point initiaux bas (25°C à 50°C), ce qui est dû à leur richesse en hydrocarbures légers. Leur contribution va influencer significativement sur la propriété TVR du mélange. Plus leur apport est important plus la TVR du mélange va augmenter.

Le reformat lourd et le toluène (Figures 2.4 et 2.5) ont des points initiaux élevés, ils sont pauvres en hydrocarbures légers, ce comportement sera influant sur la valeur de la densité et de la TVR du mélange. Plus leur contribution est grande plus la densité du mélange augmente. On observe l'effet inverse avec La TVR.

Le point final du platformat et du reformat lourd est élevé (Figures 2.1 et 2.4), comparé aux autres bases, cela est dû aux poids moléculaires des aromatiques et des isoparaffines contenus dans ces deux produits. Ces derniers sont très recherchés car ils contribuent fortement à l'augmentation du NOR du mélange.

Un compromis dans la contribution des différentes bases doit être trouvé pour que leur mélange nous donne les propriétés recherchées en termes de densité, TVR et NOR.

2.3. Protocol expérimental

Les tests physicochimiques sont réalisés au laboratoire à l'aide de méthodes normalisées ASTM (American Society for Testing and Materials).

Les mesures de la densité, TVR et l'indice d'octane (RON) ont été effectuées en utilisant respectivement les normes suivantes : ASTM D4052 [53], ASTM D323 [55] et ASTM D2699 [56].

2.3.1. Détermination de la densité :

L'appareillage utilisé à cet effet est un densimètre électronique à tube oscillant de marque ANTON PAAR (Figure 2.7). Les échantillons doivent être manipulés de façon à minimiser les pertes des fractions légères.

Les essences formulées sont produits volatils, ils doivent être conservés à une température de 4°C.

La température de mesure est fixée à l'aide d'une sonde de température étalonnée à l'aide de standards raccordés au système SI. Le produit à analyser est injecté à l'aide d'une seringue de 0.5 ml. L'étalonnage s'effectue à l'aide d'un étalon d'eau pure raccordé au système SI.



Figure 2.7 : Appareil de détermination de la densité
(Densimètre électronique DMA 48 Anton PAAR)

2.3.2. Détermination de la TVR :

Cette mesure a été effectuée par l'appareil de marque ISL, mentionné dans la Figure 2.8. Il est destiné à la mesure de la pression de Vapeur Reid des pétroles bruts et de produits pétroliers volatils non visqueux, pour lesquels cette caractéristique est inférieure à 200 mbar. Le produit à examiner est immergé dans un bain d'eau à une température de 37.8°C.



Figure 2.8 : Appareil de détermination de la TVR (ISL).

2.3.3. Détermination de l'indice d'octane

La mesure de l'indice d'octane a été effectuée à l'aide d'un moteur monocylindrique spécial appelé CFR (Cooperative Fuel Research) (Figure 2.9).

On mesure l'indice d'octane du produit à étudier et, par comparaison avec les valeurs obtenues dans la mesure des produits de référence, on connaît l'indice d'octane du produit.

Le moteur CFR est alimenté, tour à tour, avec le carburant à étudier et des carburants de référence dont les pourcentages respectifs d'isooctane et d'heptane sont connus.

Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression de moteur jusqu'à l'obtention d'une intensité standard de cliquetis repérée par un détecteur de pression. Le taux de compression enregistré est encadré par deux valeurs relevées avec deux systèmes binaires heptane-isooctane de composition voisines.

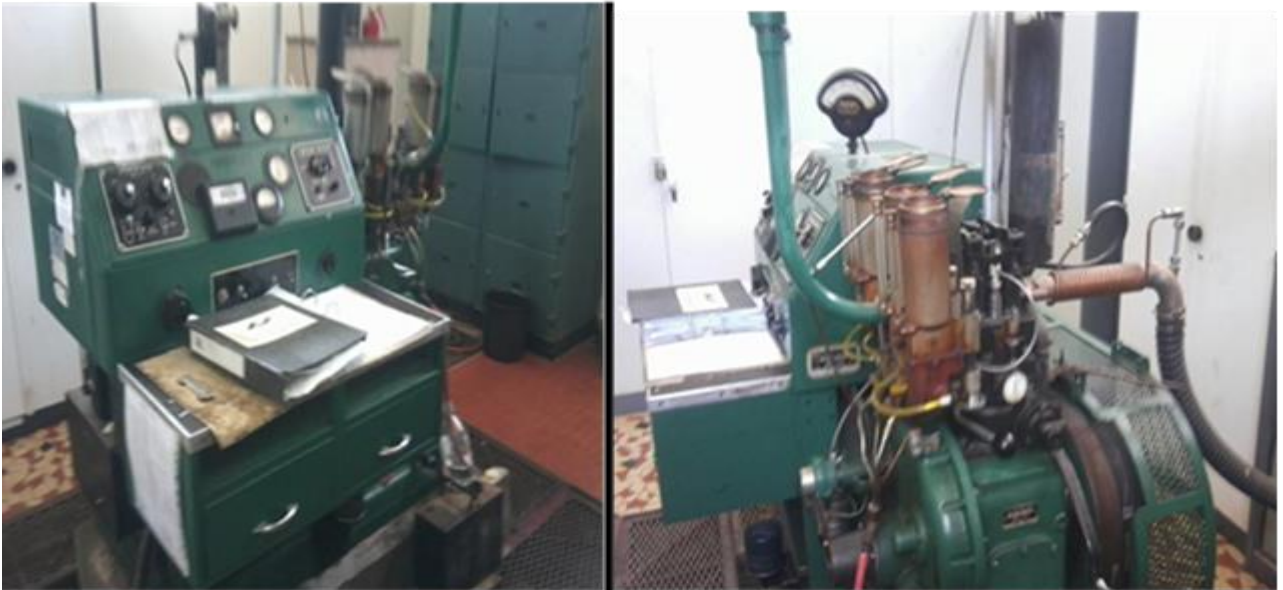


Figure 2.9 : Appareil de détermination de l'indice d'octane (Moteur CFR)

2.4. Plan d'expérience

Les résultats expérimentaux donnant les propriétés des différentes bases indiquées dans le Tableau 2.2 nous permettent d'établir le plan de mélange nécessaire à la formulation des essences.

Les caractéristiques qu'il convient de prendre en considération pour procéder aux mélanges sont essentiellement :

- La densité ;
- La TVR (Pression de Vapeur Reid) ;
- La distillation ASTM D86 ;
- Et l'indice d'octane.

Le raffineur s'intéressera tout particulièrement à deux paramètres : la pression de vapeur (TVR) et l'indice d'octane recherche (NOR).

Les valeurs de densité, TVR et NOR des essences sans plomb obtenues après formulation doivent être incluses dans les limites fixées par les spécifications actuelles des essences qui sont :

- $0.72 < \text{Densité} < 0.78$
- $\text{TVR} < 65 \text{ kPa}$
- $\text{NO} \geq 95$

2.4.1. Détermination des limites de variation des concentrations des bases dans la formulation

Pour pouvoir établir un plan de mélange, les limites de contribution de chaque base dans le mélange doivent être définies.

En exploitant les données obtenues expérimentalement au cours de la caractérisation, des données de la raffinerie de SKIKDA (production, disponibilité...etc.) et des valeurs de la densité, de la tension de vapeur et de l'indice d'octane fixées pour le produit final (essence), nous avons pu établir les intervalles acceptables de variation de la concentration des différentes bases dans le mélange.

Les valeurs limites de ces intervalles dans le cas de formulation avec le MTBE et le cas de formulation avec l'éthanol sont représentées respectivement dans les Tableaux 2.3 et 2.4.

Les concentrations ou contributions volumiques respectives du toluène, platformat, naphta, reformat Lourd, n-Pentane, MTBE et éthanol dans le mélange sont identifiées respectivement par : $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \text{ et } x_7$

Tableau 2.3 : Limites de concentration des bases dans les formulations avec MTBE.

| Base Contribution | Coupe Toluène x_1 | Platformat x_2 | Coupe Naphta x_3 | Reformat Lourd x_4 | Coupe n-Pentane x_5 | MTBE x_6 |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------|
| Teneur MIN (% vol.) | 0 | 50 | 10 | 4 | 3 | 15 |
| Teneur MAX (% vol.) | 0 | 70 | 20 | 10 | 6 | 15 |

Tableau 2.4 : Limites de concentration des bases dans les formulations avec éthanol.

| Base \ Contribution | Coupe Toluène x_1 | Platformat x_2 | Coupe Naphta x_3 | Reformat lourd x_4 | Coupe n-Pentane x_5 | Ethanol x_7 |
|----------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| Concentration MIN (% vol.) | 0 | 40 | 17 | 10 | 3 | 10 |
| Concentration MAX (% vol.) | 8 | 45 | 25 | 15 | 5 | 10 |

On exploitant les résultats des tableaux 2.3 et 2.4, on remarque, que la plus forte contribution est celle du platformat, c'est le produit prédominant dans les formulations, car, il présente les propriétés recherchées pour une essence de par son indice d'octane élevé (98) et sa densité proche de celle de l'essence (0,8048). Toutefois, sa TVR reste faible (23,9 kPa).

Il enregistre le taux de production le plus élevé de la raffinerie du moment que c'est le produit principale issu de l'unité de platforming.

Le naphta et le n-pentane de par leur forte volatilité (91.9 kPa) et leur faible NOR (71,1 et 78,8 respectivement) vont contribuer à augmenter la TVR du mélange et diminuer son NOR.

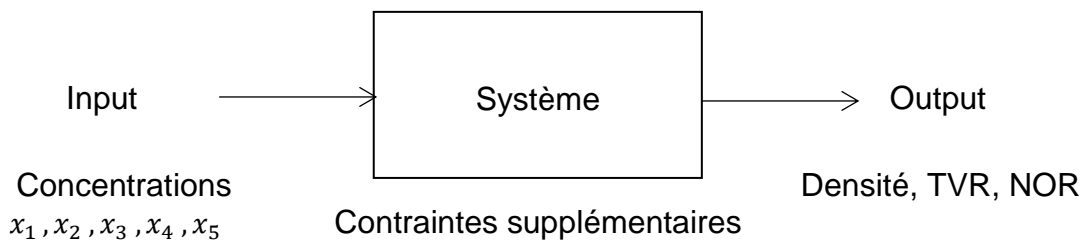
La coupe naphta est produite en grande quantité dans les raffineries et en l'absence d'unité d'isomérisation ou d'alkylation nous sommes dans l'obligation de la valoriser. De ce fait, la contribution du naphta est plafonnée à 20%vol et 25%vol.

Les concentrations des bases à forte aromaticité tels que le toluène et le reformat lourd sont relativement faible (8 et 5%vol.), parce que si l'on augmente leur apport dans le mélange la concentration des aromatiques dans le produit final sera élevée et sa TVR sera fortement diminuée du fait qu'ils possèdent les valeurs de TVR les plus faibles soit 6,7 et 2,5 kPa.

La contribution du MTBE et la contribution de l'éthanol a été fixée à 15%vol et 10%vol respectivement. Le choix a été plafonné à ces valeurs pour que les essences qui en découlent soient compatibles avec les moteurs du parc existant.

2.4.2. Construction des plans de mélange

En partant de 5 bases pour essence dont les concentrations peuvent varier entre une valeur minimale et maximale (Tableaux 2.3, 2.4 et §2.3.1) (**les concentrations sont les facteurs et leurs valeurs limites constituent les deux niveaux**) pour obtenir une essence dont les caractéristiques soient contenues dans les intervalles des spécifications (**contraintes supplémentaires**) en terme de densité, de TVR et de NOR (**la réponse**).



Le plan de mélange va nous fournir un listing de mélanges à élaborer sa mise en œuvre consiste à mélanger les différentes bases à des proportions définies pour formuler des essences.

2.4.2.1. Plan de mélange avec le MTBE

Le plan de mélange dans le cas des formulations par ajout de MTBE a été établi sur la base des règles d'additivités [57] des propriétés dans les mélanges et l'expérience. Cette méthode de travail s'est avérée assez longue et demande beaucoup d'expériences à réaliser au laboratoire.

En effet, Les lois d'additivités (2.1) et (2.2) ont été utilisées pour la prédiction de la densité, la TVR des mélanges.

a) Corrélation d'additivité de la densité

$$d_4^{15} \text{ Mélange} = \frac{\sum_i x_i * d_i}{\sum_i x_i} \quad (2.1)$$

Où :

d_4^{20} : La densité du mélange à 15°C / eau à 4°C

d_i , est la densité du constituant i .

x_i , La concentration en % volumique du constituant i .

b) Corrélation d'additivité de la TVR

$$TVR_{\text{Mélange}} = \frac{\sum_i x_i * TVR_i}{\sum_i x_i} \quad (2.2)$$

Où :

$TVR_{\text{Mélange}}$: est la Tension de Vapeur REID du mélange.

x_i : La concentration en % volumique du constituant i

TVR_i : Tension de Vapeur REID du constituant i .

c) L'indice d'octane (NOR)

En règle générale, le nombre d'octane peut être considéré comme une propriété additive, cependant il existe parfois des interactions qui engendrent une perte ou un gain d'octane en fonction des familles chimiques en présence, par exemple nous observons une baisse d'octane quand les aromatiques sont en milieu paraffinique et un gain quand les aromatique sont en milieu oléfinique [32].

Sur la base de ces hypothèses et en se fixant les propriétés du mélange à obtenir, plusieurs calculs de prédiction des propriétés du produit final ont été effectués. Le plan de mélange sélectionné est le suivant (Tableau 2.5) :

Tableau 2.5 : plan de mélange des essences reformulées avec le MTBE.

| Essence | Plan de mélange | | | | | |
|---------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 |
| 1 | 0,000 | 0,670 | 0,150 | 0,000 | 0,030 | 0,150 |
| 2 | 0,000 | 0,700 | 0,100 | 0,000 | 0,050 | 0,150 |
| 3 | 0,000 | 0,500 | 0,200 | 0,100 | 0,050 | 0,150 |
| 4 | 0,000 | 0,550 | 0,150 | 0,100 | 0,050 | 0,150 |
| 5 | 0,000 | 0,600 | 0,150 | 0,050 | 0,050 | 0,150 |
| 6 | 0,000 | 0,650 | 0,100 | 0,040 | 0,060 | 0,150 |

2.4.2.2. Plan de mélange avec l'éthanol

Dans le cas du MTBE, nous avons utilisé l'approche de la formulation qui consiste à élaborer des mélanges avec différentes compositions et de vérifier les propriétés les plus importantes des essences obtenues, qui sont la densité la tension de vapeur et surtout l'indice d'octane qui reste une propriété difficile à atteindre. Cette méthode de travail s'est avérée assez longue et coûteuse.

Pour pallier à ces problèmes, nous avons opté pour les plans d'expériences dans le cas des formulations à l'éthanol. Ce choix est motivé par les différents avantages qu'ils offrent, parmi lesquels nous citerons :

- Un nombre d'expériences minimum (pas de tâtonnement) ;
- Possibilité de modélisation des propriétés des essences ;
- Possibilité d'optimiser les modèles.

Nous sommes en présence d'un mélange sous contrainte avec 5 facteurs à 2 niveaux, la contrainte fondamentale « $\sum x_i = 1$ » crée une dépendance entre les variables. Cette relation qui existe entre ces dernières nous oblige à choisir un plan d'expérience spécifique pour les mélanges plus précisément le plan D-optimal (voir § 1.7.1.2).

Le plan de mélange généré après l'exécution de l'algorithme de permutation est représenté dans le Tableau 2.6. Il définit les concentrations de chaque base dans un mélange donnée. Le logiciel des plans d'expériences appliqué est le « Design expert ® 7.0 ».

Tableau 2.6 : plan de mélange (plan D-optimal) des essences reformulées avec l'éthanol.

| Mélange (Essence) | Plan de mélange | | | | | |
|----------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_7 |
| 1 | 0,070 | 0,450 | 0,210 | 0,140 | 0,030 | 0,100 |
| 2 | 0,080 | 0,450 | 0,195 | 0,125 | 0,050 | 0,100 |
| 3 | 0,055 | 0,450 | 0,195 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 4 | 0,055 | 0,425 | 0,220 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 5 | 0,070 | 0,450 | 0,250 | 0,100 | 0,030 | 0,100 |
| 6 | 0,040 | 0,450 | 0,210 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 7 | 0,000 | 0,450 | 0,250 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 8 | 0,080 | 0,400 | 0,220 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 9 | 0,020 | 0,450 | 0,250 | 0,150 | 0,030 | 0,100 |
| 10 | 0,080 | 0,450 | 0,220 | 0,100 | 0,050 | 0,100 |
| 11 | 0,080 | 0,425 | 0,195 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 12 | 0,080 | 0,450 | 0,195 | 0,125 | 0,050 | 0,100 |
| 13 | 0,020 | 0,450 | 0,250 | 0,150 | 0,030 | 0,100 |
| 14 | 0,025 | 0,425 | 0,250 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 15 | 0,075 | 0,400 | 0,245 | 0,150 | 0,030 | 0,100 |
| 16 | 0,000 | 0,450 | 0,250 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 17 | 0,070 | 0,450 | 0,210 | 0,140 | 0,030 | 0,100 |
| 18 | 0,080 | 0,450 | 0,190 | 0,150 | 0,030 | 0,100 |
| 19 | 0,057 | 0,425 | 0,227 | 0,150 | 0,040 | 0,100 |
| 20 | 0,058 | 0,450 | 0,227 | 0,125 | 0,040 | 0,100 |
| 21 | 0,040 | 0,450 | 0,210 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 22 | 0,080 | 0,420 | 0,250 | 0,120 | 0,030 | 0,100 |
| 23 | 0,080 | 0,450 | 0,170 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 24 | 0,050 | 0,400 | 0,250 | 0,150 | 0,050 | 0,100 |
| 25 | 0,025 | 0,450 | 0,250 | 0,125 | 0,050 | 0,100 |

Remarque : Toutes les concentrations sont exprimées en pourcentage volumique.

2.4.3 Élaboration des mélanges retenus

Les plans de mélange (Tableaux 2.5 et 2.6) ont été mis en œuvre expérimentalement au laboratoire : nous avons travaillé sur un volume total de 850 mL par mélange, cette quantité a été soigneusement calculée pour suffire à tous les essais de caractérisations (notamment le nombre d'octane qui consomme 500 mL au minimum).

Pour minimiser la perte des légers lors de la manipulation, nous avons refroidi au préalable les bases ainsi que toute la verrerie à - 4°C.

2.4.4. Étude corrélative

Le plan d'expérience (DOE) utilisé pour l'étude corrélative est le « Design expert ® 7.0 ». L'influence de la contribution de chaque base dans le mélange sur les propriétés des essences a été étudiée via une analyse ANOVA.

L'évaluation des effets des coefficients et des erreurs respectives de régressions linéaires multiples, a fourni des informations plus détaillées et plus précises sur l'importance des effets principaux et des effets d'interaction dans chaque variable de réponse [58].

Des modèles sont élaborés sous la forme d'une expression polynomiale de degré maximum égal à 2 à partir d'un plan d'expériences, où la propriété d'intérêt, notée y , correspond à la réponse d'un processus expérimental de coordonnées x_i . La fonction qui relie la réponse y aux facteurs k [59], prend la forme suivante :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i,j=1}^k a_{ij} x_i x_j \quad (2.3)$$

Cette équation (2.3), exprime la dépendance des réponses étudiées en fonction des proportions des composants des mélanges x_i, x_j . La valeur de y est mesurée expérimentalement dans notre cas il s'agit de la densité à 15°C, TVR et NOR. Dans cette équation a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont des coefficients inconnus calculés à

partir des résultats d'expériences. Elles correspondent aux effets et interactions dans le plan de mélange (voir Tableau 2.6).

2.4.5. Validation des modèles

a) Détermination du RMSEP et RMSPD

La validation de modèle est l'une des étapes les plus importantes. Elle examine la concordance entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux. Par conséquent, nos résultats de simulation ont été comparés à des mesures expérimentales de mélanges [60].

Bien que d'autres variables de réponse puissent être étudiées au cours de l'élaboration du modèle, on utilise généralement l'erreur RMSEP (2.4) (Root Mean Square Error) et le RMSPD (2.5) (Root Mean Square Prediction) comme principal critère d'évaluation de la performance du modèle [55].

Ces deux paramètres permettent de quantifier l'écart entre les modèles et la mesure et par conséquent évaluer les erreurs de prédiction pour les différents modèles élaborés.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{pred(i)} - y_{ref(i)})^2}{n}} \quad (2.4)$$

$$RMSPD = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_{pred(i)} - y_{ref(i)})^2}{(y_{ref(i)})^2}} \times \frac{1}{n} \quad (2.5)$$

Où :

$y_{pred(i)}$: Est la valeur prédite pour l'échantillon i

$y_{ref(i)}$: Est la valeur de référence (expérimentale) pour le même échantillon

Et, n : Est le nombre d'échantillons.

b) Le test de Student

Le test utilisé est le test << t >> de Student [61]. Un effet sera dit significatif, c'est-à-dire que la variable ou l'interaction qui lui est associée a une influence sur la réponse, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de 0.

On utilise une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté, où n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre d'effets y compris la constante.

On choisit un risque de première espèce α , le plus souvent égal à 5% ou à 1% et on lit dans cette table de Student la valeur $t(n-p, \alpha)$.

Au risque α , un coefficient est significatif si :

$$| a_i | > t(n-p, \alpha) \sigma_i$$

c) Le test de Fisher

Le test le plus utilisé pour l'analyse de la qualité d'un modèle de régression linéaire est le test de Fisher. Étant acquis que les résidus sont centrés, on se demande si la variance résiduelle qu'ils représentent est significativement plus petite que la variance expliquée. En somme, le modèle doit avoir été en mesure de décrire la majeure partie des fluctuations du facteur expliqué. Il s'agit donc de comparer la variance expliquée à la variance résiduelle dans un rapport habituellement désigné par F .

Le test F de Fisher, permet de comparer pour un risque fixé à l'avance le F_{obs} que l'on a calculé avec un $F_{(\text{critique})}$, lu, dans la table de Fisher-Snedecor avec $(p-1)$ et $(n - p)$ degrés de liberté [61].

Le test est la suivant :

- Hypothèse H_0 : les deux carrés moyens sont de même grandeur, donc la régression n'est pas significative

- Hypothèse H_1 : le carré moyen dû à la régression est significativement plus grand que le carré moyen dû aux résidus, donc la régression est globalement significative.

La règle du test est alors pour un risque α choisi :

- Si F_{obs} est inférieure au $F_{\text{(critique)}}$, on accepte l'hypothèse H_0 .
- Si F_{obs} est supérieur au $F_{\text{(critique)}}$ on accepte l'hypothèse H_1 avec la confiance $(1 - \alpha)$.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les mélanges élaborés conformément au plan de mélange des tableaux 2.5 et 2.6 nous ont permis de formuler deux types d'essences qui sont respectivement :

- des essences super sans plomb au MTBE ;
- et des essences super sans plomb appelées communément SP95E10 ou E10.

Les essences ainsi obtenues ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique.

3.1.Caractérisation des essences élaborées

Les essences formulées conformément aux plans de mélanges ont été caractérisées à l'aide de méthodes expérimentales normalisées pour connaître leurs propriétés.

3.1.1. Caractéristiques des essences formulées avec MTBE

Les résultats des six meilleures essences obtenues par rapports aux principales caractéristiques préalablement définies (Densité, TVR, NOR) sont illustrés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des essences reformulées avec le MTBE.

| Caractéristiques \ Essence | Essence | | | | | |
|------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Densité à 15 °C | 0,7642 | 0,7659 | 0,7638 | 0,7698 | 0,7642 | 0,7688 |
| TVR (kPa) | 53,0 | 51,8 | 47,3 | 46,3 | 51,7 | 52,4 |
| NOR | 95,0 | 96,3 | 94,0 | 95,6 | 95,0 | 97,1 |
| Indice de réfraction à 20 °C | 1,4352 | 1,4322 | 1,4330 | 1,4350 | 1,4340 | 1,4341 |
| Teneur en aromatiques (%vol) | 44,04 | 45,82 | 43,64 | 47,04 | 44,82 | 47,38 |
| Teneur en benzène (%vol) | 3,96 | 4,03 | 3,14 | 3,33 | 3,60 | 3,78 |
| Teneur en oléfines (%vol) | 3,8 | 3,1 | 3,0 | 2,9 | 2,9 | 2,9 |
| Teneur en saturés (%vol) | 52,2 | 51,1 | 53,4 | 50,0 | 52,3 | 49,8 |

La densité et la TVR (Figures 3.1 et 3.2) des essences reformulées répondent aux spécifications. Nous constatons aussi, qu'avec l'adjonction de MTBE nous avons un effet de dilution considérable démontré par la teneur en aromatiques qui a enregistré une baisse presque de moitié.

Les essences 1, 2, 4, 5 et 6 possèdent des indices d'octane conformes (Figure 3.3), néanmoins l'essence 5 présente les meilleures propriétés toutes confondues.

De ce qui précède, on peut dire que le gain en NOR suite à l'ajout des aromatiques lourds est très faible comparé à celui apporté par le MTBE. En effet, l'ajout de ce type de base a engendré une augmentation de la concentration en aromatiques dans les essences fabriquées à SKIKDA.

On peut conclure qu'en ajoutant le MTBE à raison de 15%, nous enregistrons une nette amélioration des caractéristiques des essences reformulées.

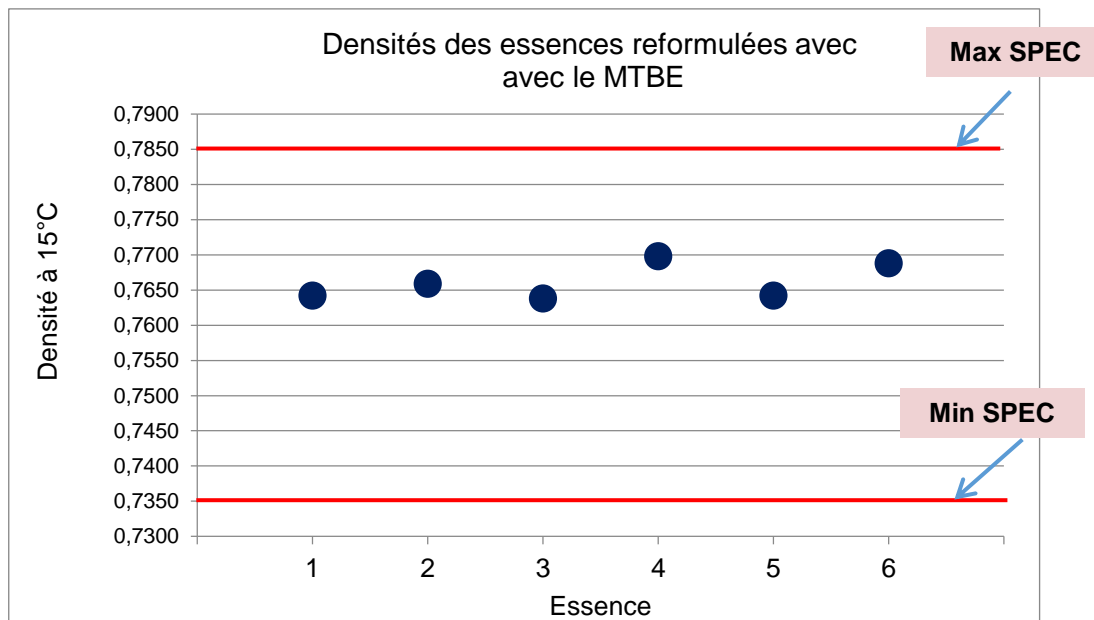


Figure 3.1 : Densité des essences avec MTBE

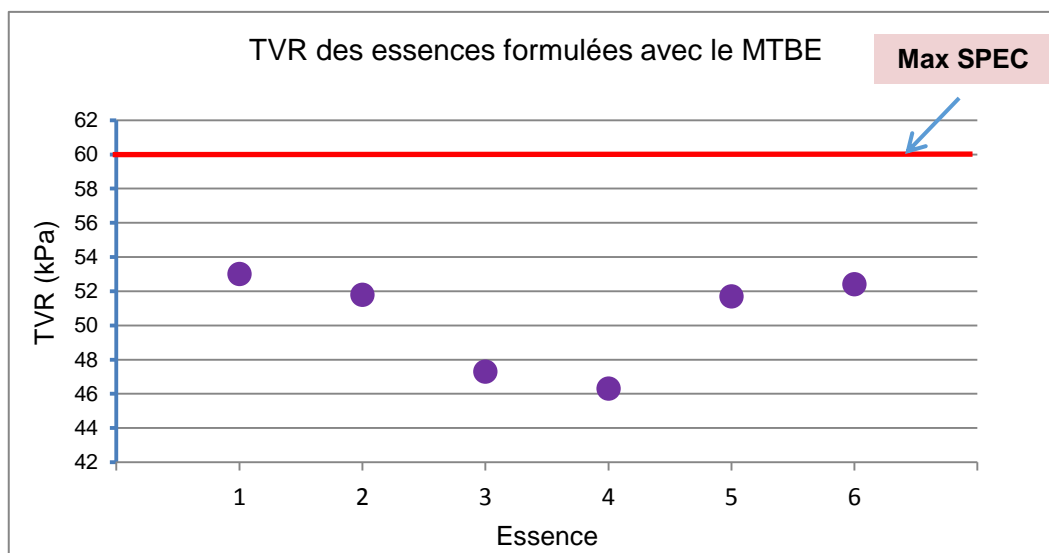


Figure 3.2 : TVR des essences avec MTBE

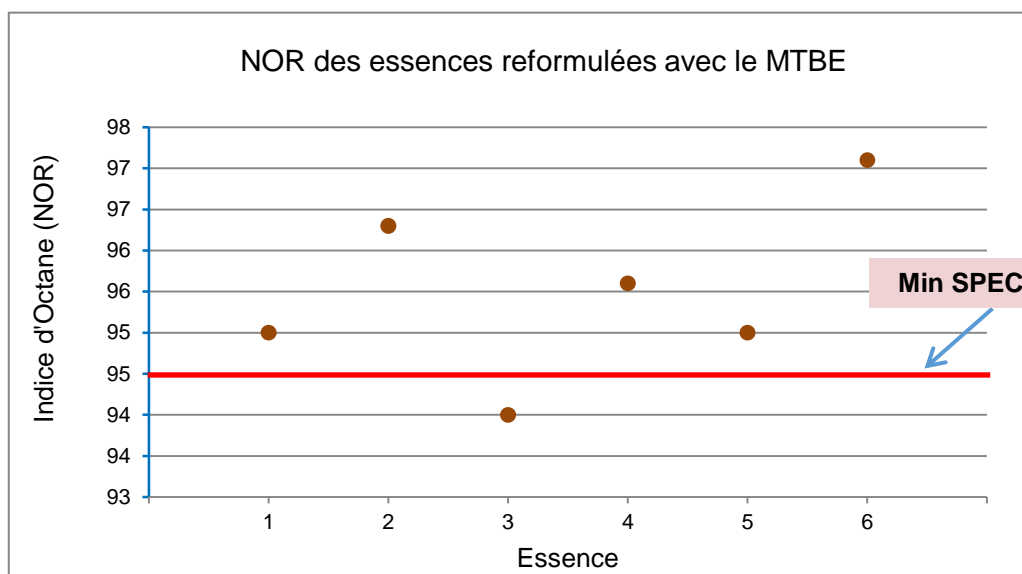


Figure 3.3 : NOR des essences avec MTBE

3.1.1.1. Distillation ASTM D86 des essences formulées avec le MTBE

Tableau 3.2 : Distillation ASTM D86 des essences formulées.

| %vol | Limite max. selon Spec. (°C) | 1 (°C) | 2 (°C) | 3 (°C) | 4 (°C) | 5 (°C) | 6 (°C) |
|------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 10 | 70 | 60 | 60 | 58 | 59 | 59 | 59 |
| 50 | 140 | 91 | 93 | 92 | 96 | 93 | 94 |
| 95 | 195 | 169 | 164 | 170 | 171 | 168 | 168 |
| PF | 205 | 186 | 185 | 194 | 195 | 190 | 189 |

NB : Voir les courbes de distillation ASTM correspondantes dans l'appendice C.

Les pourcentages volumiques correspondants aux points 10, 50, 95% vol et les points finaux de la distillation ASTM des essences formulées répondent bien aux normes du moment que les valeurs obtenues sont toutes inférieures aux limites maximales imposées par les spécifications (Figure 3.4).

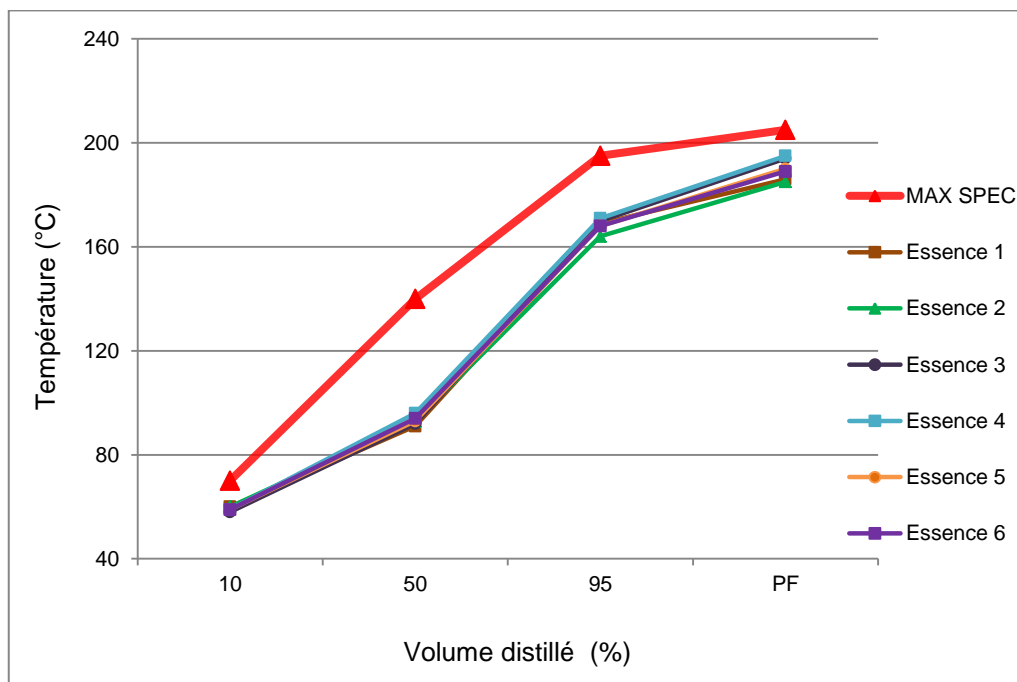


Figure 3.4 : Distillation ASTM des essences avec MTBE

3.1.2. Caractéristiques des essences formulées avec l'éthanol

Le plan de mélange généré par la méthode D-optimal (Tableau 2.6) a permis de réaliser au laboratoire la formulation de vingt-cinq (25) carburants E10 (SP95E10). Ces derniers ont fait l'objet d'une caractérisation physicochimique mettant en exergue les principales propriétés étudiées.

Ces propriétés sont mesurées expérimentalement à l'aide d'essais normalisés et dont les limites de reproductibilités données par les normes respectives ASTM D4052, ASTM D323 et ASTM D2699 sont 2.0 kg/m³ pour la densité, 5.2 kPa pour la TVR et 0.7 pour le NOR. Sur la base des résultats obtenus des corrélations mathématiques ont été élaborées pour permettre de prédire avec des erreurs acceptables la densité, la TVR et le NOR des essences reformulées.

Étant donné que la concentration de l'éthanol ne modifie pas significativement la composition globale du mélange mais influence de façon importante les propriétés mesurées, on considère cette variable comme étant un

facteur externe quantitatif pouvant varier indépendamment des proportions des autres constituants du carburant.

3.1.2.1. La densité

Les mesures expérimentales de la densité des 25 essences obtenues ont donné les résultats représentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Densités des essences obtenues.

| Essence | d_4^{15} (kg/m³) |
|----------------|---|
| 1 | 0,7814 |
| 2 | 0,7819 |
| 3 | 0,7745 |
| 4 | 0,7772 |
| 5 | 0,7749 |
| 6 | 0,7780 |
| 7 | 0,7673 |
| 8 | 0,7759 |
| 9 | 0,7721 |
| 10 | 0,7693 |
| 11 | 0,7806 |
| 12 | 0,7798 |
| 13 | 0,7755 |
| 14 | 0,7650 |
| 15 | 0,7771 |
| 16 | 0,7711 |
| 17 | 0,7815 |
| 18 | 0,7853 |
| 19 | 0,7781 |
| 20 | 0,7757 |
| 21 | 0,7791 |
| 22 | 0,7758 |
| 23 | 0,7862 |
| 24 | 0,7722 |
| 25 | 0,7705 |

À travers le tableau 3.3 nous constatons que les densités des 25 essences obtenues sont toutes dans l'intervalle de spécifications posé initialement comme contrainte pour élaborer le plan de mélange.

3.1.2.1.1. Corrélation élaborée

Les résultats expérimentaux du tableau 3.3 aboutissent au développement du modèle mathématique suivant :

$$\text{Densité} = y = 0,92957x_1 + 0,90584x_2 + 0,74657x_3 + 0,92673x_4 + 0,74932x_5 \quad (3.1)$$

L'équation (3.1) correspondant à la corrélation de la densité est un modèle linéaire sans interaction. La figure 3.5 montre que les effets du modèle de la densité sont tous significatifs, de par la contribution presque équitable de toutes les bases dans le mélange.

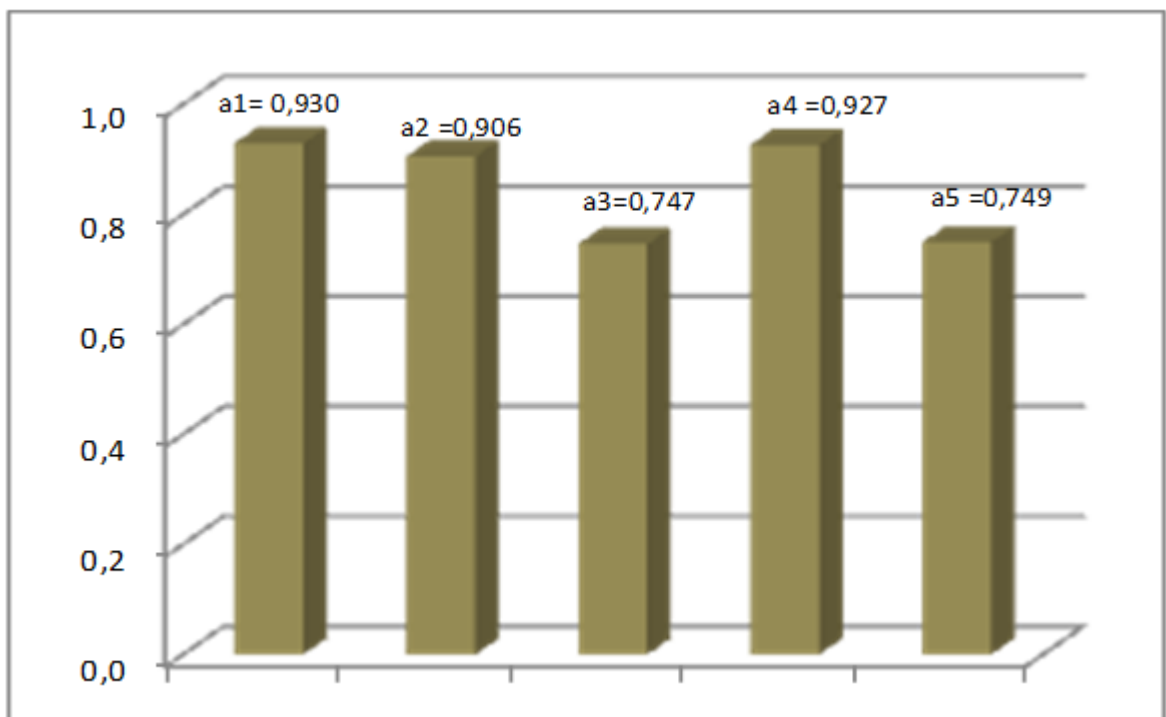


Figure 3.5 : Effet et interactions dans le modèle de densité.

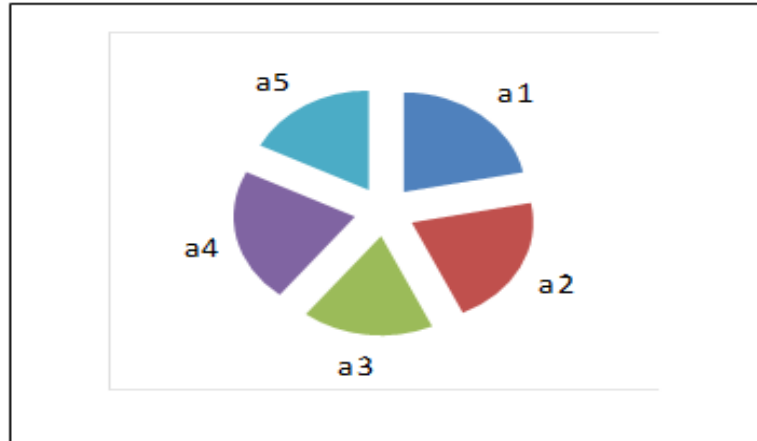


Figure 3.6 : Représentation graphique des coefficients du modèle de densité.

Les figures 3.5 et 3.6 montrent que tous les facteurs principaux correspondant aux coefficients du modèle ont un effet positif sur la densité.

3.1.2.1.2. Analyse et validation du modèle de la densité

a) Étude des résidus

Pour valider le modèle de la densité élaboré équation (3.1), une vérification des adéquations aux données expérimentales par le biais de l'analyse des résidus a été effectuée. En effet, la figure 3.7 illustre comment ces derniers se répartissent en fonction de la densité prévue par le modèle élaboré.

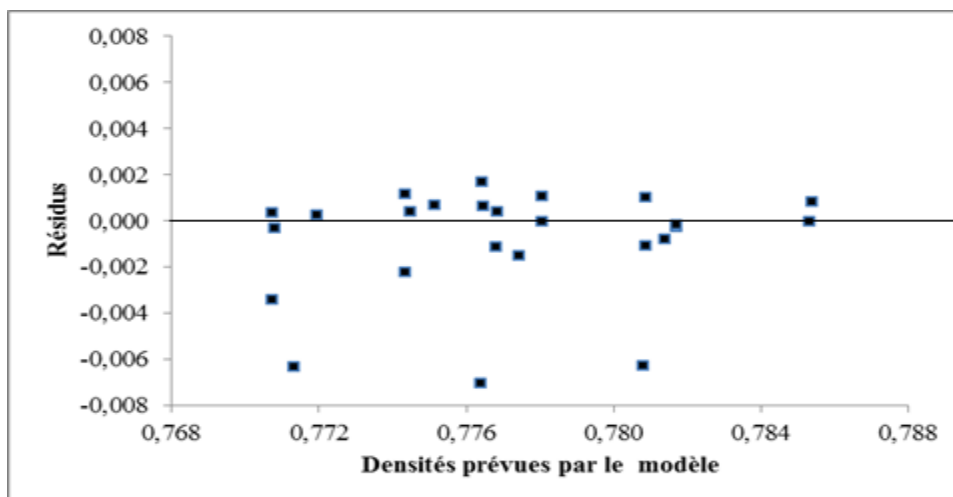


Figure 3.7 : Répartition des résidus en fonction de la densité prévue par le modèle.

La dispersion des résidus ne présente pas de tendance particulière, les points semblent répartis d'une façon aléatoire et se regroupent dans leur majorité autour du point zéro. Ce qui démontre que les valeurs expérimentales et les valeurs obtenus par le modèle (3.1) sont proche et parfois presque confondus.

Donc, le modèle de densité de régression linéaire donne des résultats satisfaisants.

b) Mesure de la qualité de la prédiction- Étude du coefficient de détermination R^2 .

Le tracé de la courbe des valeurs calculées par le modèle et les valeurs mesurées expérimentale nous permet d'évaluer la qualité de la prédiction en calculant le coefficient de détermination (Figure 3.8)

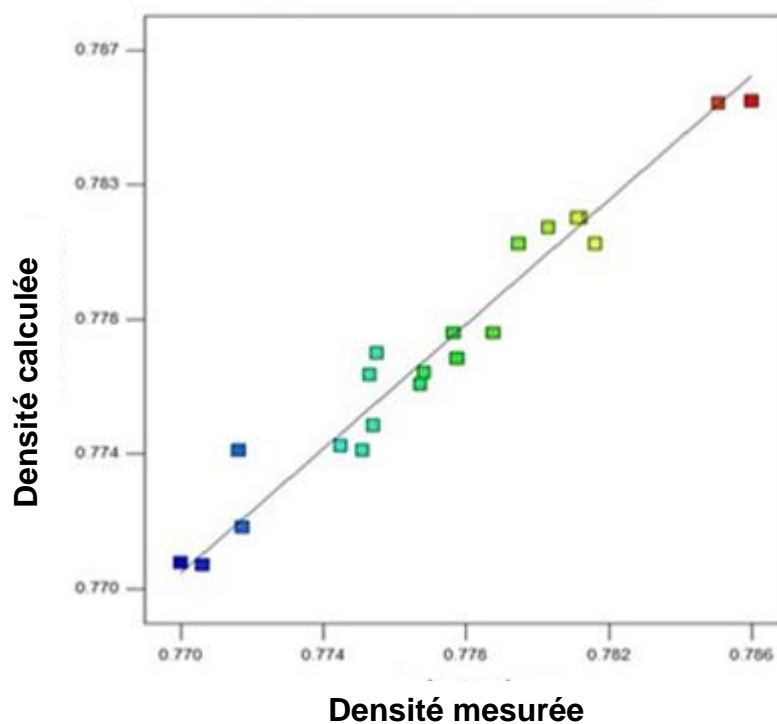


Figure 3.8 : Comparaison entre les valeurs calculées et mesurées de la densité.

Le coefficient de détermination R^2 qui exprime la dispersion entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (Figure 3.8) est de 95.52%. Cette dernière, montre qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées par le modèle.

Les valeurs calculées du RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) et le RMSPD (Root Mean Square Prediction Difference) donnent respectivement les valeurs $1,7 \text{ kg/m}^3$ et 0,33%.

La norme ASTM D4052 donne une reproductibilité de 2.0 kg/m^3 . De ce fait, la valeur du RMSEP obtenue est en concordance avec les limites de reproductibilité données par la norme ASTM.

c) Analyse de variances

L'analyse des variances ANOVA permet d'extraire plus d'informations sur les paramètres étudiés après modélisation pour l'évaluation de la qualité du modèle postulé, ainsi que la vérification de sa pertinence. Le tableau 3.4 représente l'analyse des variances pour la densité.

Tableau 3.4 : Analyse de variances pour la densité.

| Source des Variations | Somme des carrées | ddl | Carré moyen | Fisher |
|--|----------------------|-----|-----------------------|---|
| Modèle corrigé de la moyenne | $4.72 \cdot 10^{-4}$ | 4 | $11.77 \cdot 10^{-4}$ | F _{obs} = 14.63 F _{critique} ($\alpha=5\%$)=2.87 |
| Résidus | $1.61 \cdot 10^{-4}$ | 20 | $0.08 \cdot 10^{-4}$ | |
| Réponses mesurées corrigées de la moyenne | $6.33 \cdot 10^{-4}$ | 24 | | |

Le tableau 3.4, montre que le test de Fisher est vérifié car le F_{obs} est supérieur au F_{critique} pour un risque α de 5%.

De même, le test de Student a permis de confirmer que tous les coefficients du modèle de la densité sont significatifs. En effet, les valeurs absolues des coefficients a_i sont supérieures à $t(n-p, \alpha) \sigma_i$.

3.1.2.2. La TVR

Les mesures expérimentales de la TVR des 25 essences obtenues sont exprimées par les résultats représentés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : TVR des essences obtenues.

| Essence | TVR (kPa) |
|----------------|------------------|
| 1 | 48.4 |
| 2 | 50.2 |
| 3 | 55.6 |
| 4 | 43.7 |
| 5 | 55.2 |
| 6 | 46.9 |
| 7 | 53.3 |
| 8 | 48.5 |
| 9 | 51.5 |
| 10 | 49.7 |
| 11 | 44.5 |
| 12 | 47.6 |
| 13 | 50.9 |
| 14 | 51.1 |
| 15 | 50.0 |
| 16 | 42.2 |
| 17 | 44.4 |
| 18 | 46.7 |
| 19 | 47.4 |
| 20 | 46.8 |
| 21 | 49.6 |
| 22 | 50.8 |
| 23 | 45.5 |
| 24 | 46.2 |
| 25 | 47.9 |

Le tableau 3.5, montre que les TVR obtenues sont bien en dessous des spécifications données comme contrainte pour élaborer le plan de mélange du tableau 2.6.

3.1.2.2.1. Corrélation élaborée

Le modèle de la TVR est représenté par l'équation suivante :

$$TVR = y = 20,917x_1 + 60,608x_2 + 106,215x_3 - 32,995x_4 + 70,960x_5 \quad (3.2)$$

L'équation (3.2) correspondant à la corrélation de la TVR est un modèle linéaire sans interactions. Pour évaluer les effets et interaction de chaque base dans le modèle, des illustrations graphiques des coefficients du modèle sont représentés dans les figures ci-dessous.

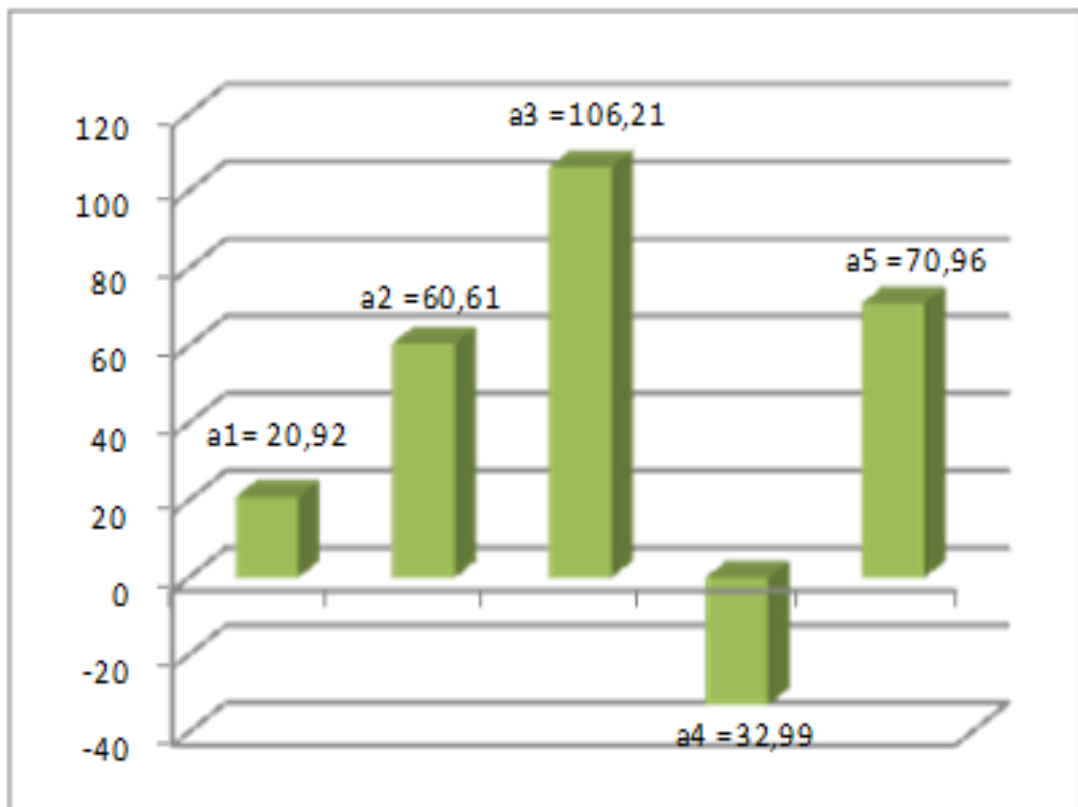


Figure 3.9 : Effets et interactions dans le modèle de la TVR

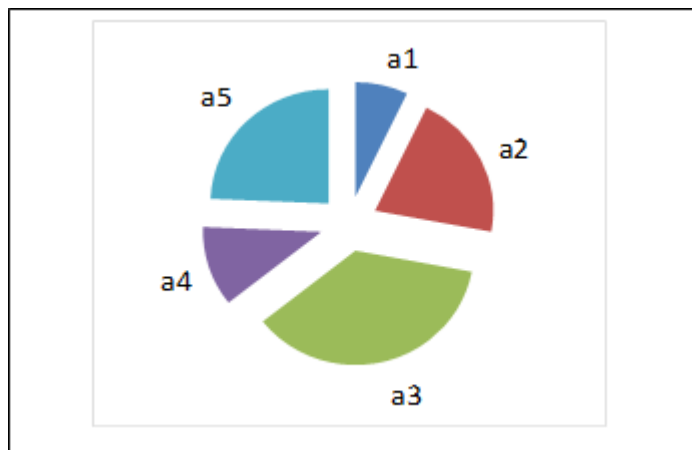


Figure 3.10 : Représentation graphique des coefficients du modèle de TVR.

Selon les figures 3.9 et 3.10, les effets (a_2 , a_3 , a_5) correspondants respectivement au platformat, au naphta et au pentane sont significatifs pour la TVR. Par contre, l'effet du toluène est faible et celui du reformat lourd est antagoniste (a_4).

3.1.2.2.2. Analyse et validation du modèle de la TVR

a) Étude des résidus

Pour valider le modèle de la TVR élaboré (3.2), une vérification des adéquations aux données expérimentales par le biais de l'analyse des résidus a été effectuée. En effet, la figure 3.7 illustre comment ces derniers se répartissent en fonction de la TVR calculée par le modèle élaboré.

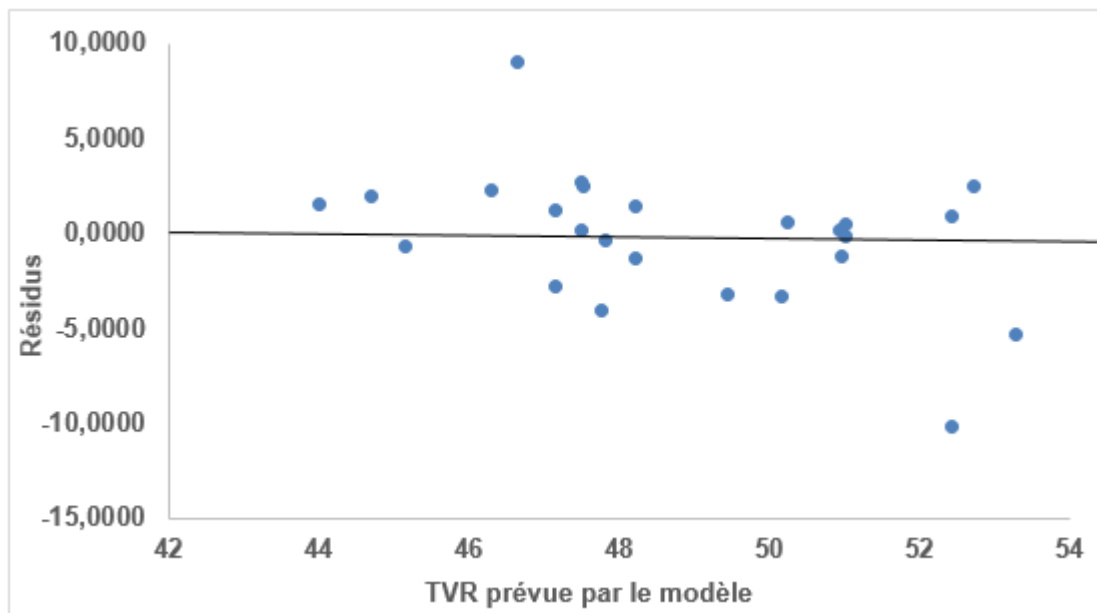


Figure 3.11 : Répartition des résidus en fonction de la TVR prévue par le modèle.

La dispersion des résidus ne présente pas de tendance particulière, les points semblent répartis d'une façon aléatoire, donc le modèle de densité choisi est adéquat (Figure 3.11).

b) Mesure de la qualité de la prédiction- Étude du coefficient de détermination R^2 .

La figure 3.12, représente les valeurs calculées par le modèle en fonction des valeurs obtenues par mesures expérimentales de la TVR.

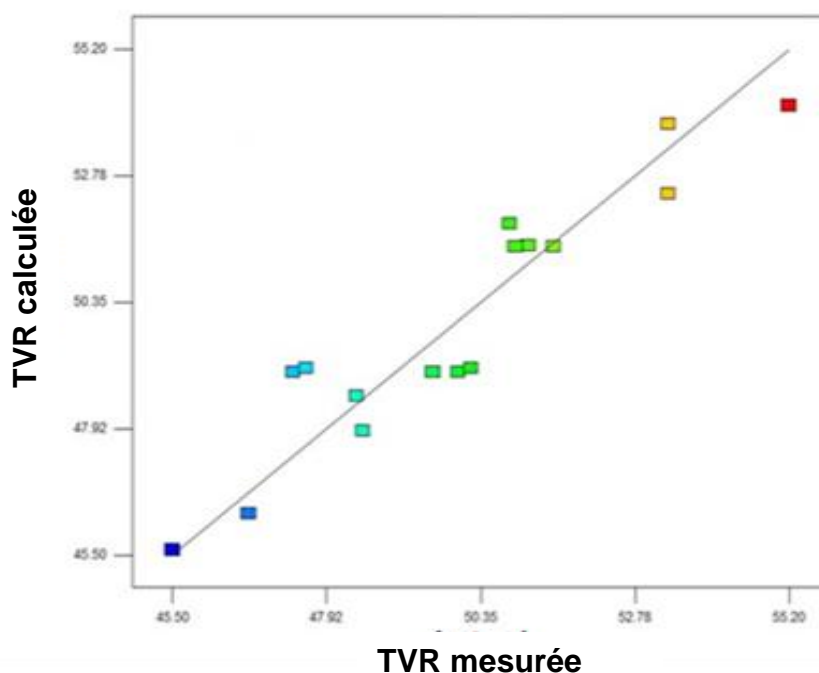


Figure 3.12 : Comparaison entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs mesurées de la TVR.

Le coefficient de détermination R^2 est de 88.68%. Cette valeur du coefficient de détermination est satisfaisante, ce qui indique qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

Le RMSEP et le RMSPD calculés sont respectivement de 3,53 kPa et 7,66%. La norme ASTM D323 donne une reproductibilité de 5.2 kPa. De ce fait, la valeur du RMSEP obtenue est en concordance avec les limites de reproductibilité données par la norme ASTM.

c) Analyse de variances

L'analyse des variances ANOVA permet d'extraire plus d'informations sur les paramètres étudiés dans ce cas la TVR, après modélisation pour l'évaluation de la qualité du modèle postulé, ainsi que la vérification de sa pertinence. Le tableau 3.6, représente l'analyse des variances pour la TVR.

Tableau 3.6 : Analyse de variances pour la TVR.

| Source des Variations | Somme des carrées | ddl | Carré moyen | Fisher |
|---|-------------------|-----|-------------|--|
| Modèle corrigé de la moyenne | 158,35 | 4 | 39.59 | F _{obs} = 2.82 F _{critique} (α=5%)=2,59 |
| Résidus | 280,46 | 20 | 14.02 | |
| Réponses mesurées corrigées de la moyenne | 438,81 | 24 | | |

D'après le tableau 3.6, on remarque que le test de Fisher est vérifié car le F_{obs} est supérieur au $F_{critique}$ pour un risque α de 5%.

De même, le test de Student a permis de confirmer que tous les coefficients du modèle TVR sont significatifs. En effet, les valeurs absolues des coefficients a_i sont supérieurs à $t(n-p, \alpha)\sigma_i$.

3.1.2.3. L'indice d'octane

Les essences obtenues en effectuant le plan de mélange du tableau 2.6 ont fait l'objet de mesures expérimentales pour déterminer le NOR, les résultats sont présentés ci-dessous (Tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Indices d'octanes des essences obtenues.

| Essence | NOR |
|----------------|------------|
| 1 | 94.6 |
| 2 | 94.6 |
| 3 | 95.8 |
| 4 | 95.2 |
| 5 | 93.9 |
| 6 | 95.0 |
| 7 | 94.5 |
| 8 | 95.1 |
| 9 | 95.0 |
| 10 | 96.0 |
| 11 | 95.4 |
| 12 | 95.1 |
| 13 | 94.3 |
| 14 | 94.2 |
| 15 | 94.0 |
| 16 | 96.0 |
| 17 | 96.7 |
| 18 | 97.0 |
| 19 | 98.0 |
| 20 | 95.2 |
| 21 | 96.0 |
| 22 | 94.8 |
| 23 | 97.0 |
| 24 | 95.3 |
| 25 | 95.0 |

À travers le tableau 3.7, nous constatons que les NOR sont majoritairement dans le domaine des spécifications attendues. Quelques essences par contre présentent des NOR légèrement en dessous des valeurs cibles.

3.1.2.3.1. corrélation élaborée

Le modèle de l'indice d'octane est représenté par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 NOR = y = & 343,25x_1 + 27,64x_2 + 452,11x_3 + 499,70x_4 - 19213,83x_5 - 411,63x_1x_2 \\
 & - 237,67x_1x_3 - 1624,64x_1x_4 + 24134,39x_1x_5 - 669,42x_2x_3 + 446,90x_2x_4 \\
 & + 23147,59x_2x_5 - 2404,42x_3x_4 + 25402,06x_3x_5 + 20315,78x_4x_5
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

L'équation (3.3) correspondant à la corrélation de l'indice d'octane est un modèle quadratique avec interactions. Ce modèle présente des interactions du premier degré entre les différents constituants du mélange.

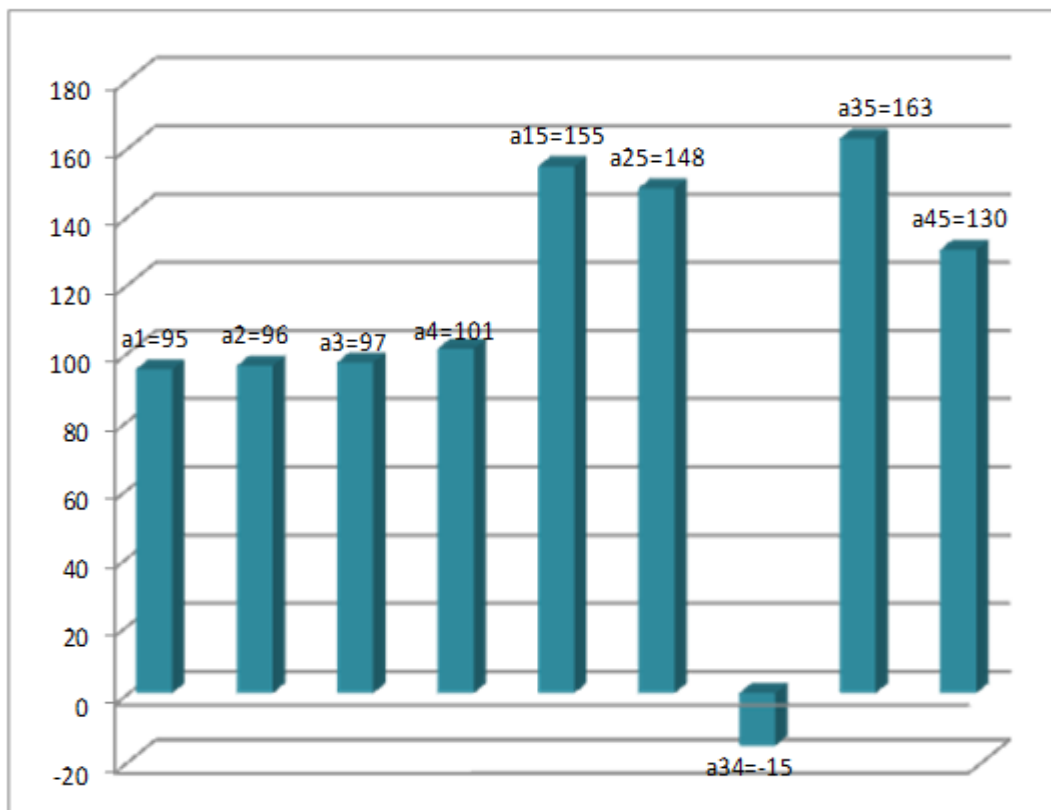


Figure 3.13 : Effets et interactions dans le modèle du NOR.

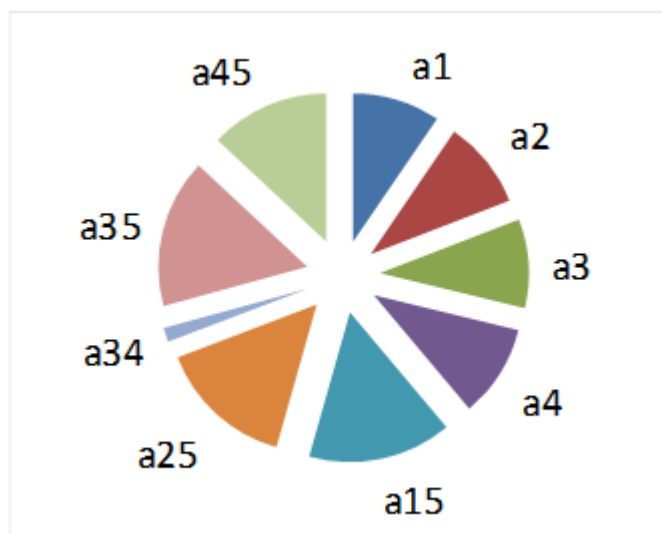


Figure 3.14 : Représentation graphique des coefficients du modèle NOR

Dans le cas du modèle quadratique représentant la réponse du NOR, les interactions de chaque base composant le mélange avec le pentane sont prédominantes et significatives (Figures 3.13 et 3.14).

Le signe positif de chacun des facteurs ($a_1, a_2, a_3, a_4, a_{15}, a_{25}, a_{35}, a_{45}$) indique que la valeur maximale de ces facteurs entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur minimale. Le facteur (a_{34}) possède un signe négatif ce qui indique que la valeur minimale de ce facteur se traduit par une réponse plus élevée.

On peut visualiser (Figure 3.13) les différents niveaux qui augmentent ou diminuent la réponse. D'autres parts les coefficients du modèle permettent d'évaluer l'influence des facteurs sur la réponse. On constate que les coefficients avec des valeurs élevées sont les facteurs les plus importants.

3.1.2.3.2. Analyse et validation du modèle du NOR

a) Étude des résidus

La figure 3.15, montre la répartition des résidus en fonction des valeurs de l'indice d'octane NOR prévues par le modèle.

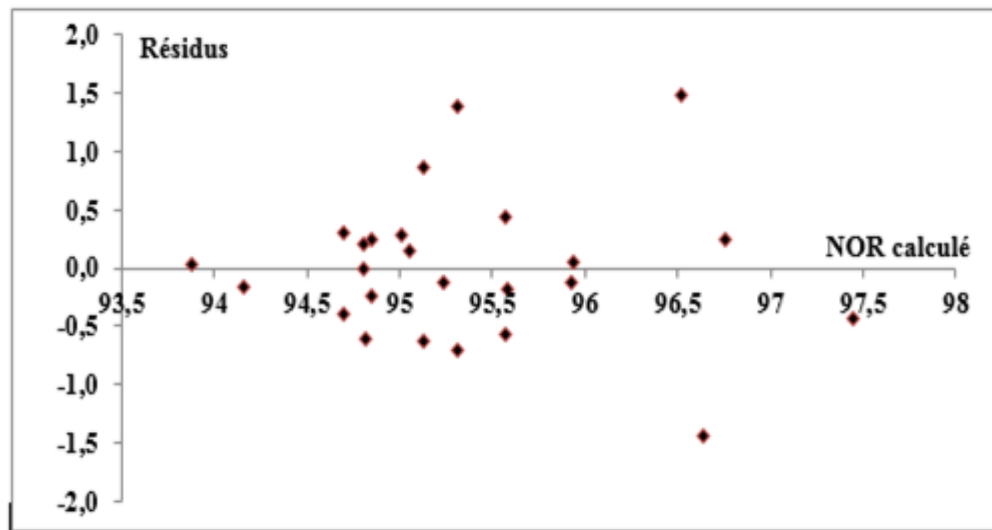


Figure 3.15 : Répartition des résidus en fonction du NOR prévu par le modèle.

La dispersion des résidus ne présente pas de tendance particulière, les points sont répartis d'une manière aléatoire. La majorité des points se rapprochent du zéro. Ce qui explique que l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs obtenues par le modèle n'est pas significatif.

b) Mesure de la qualité de la prédiction- Étude du coefficient de détermination R^2

La figure 3.16, représente les valeurs du NOR calculées à partir du modèle (3.3) en fonction des valeurs mesurées expérimentalement.

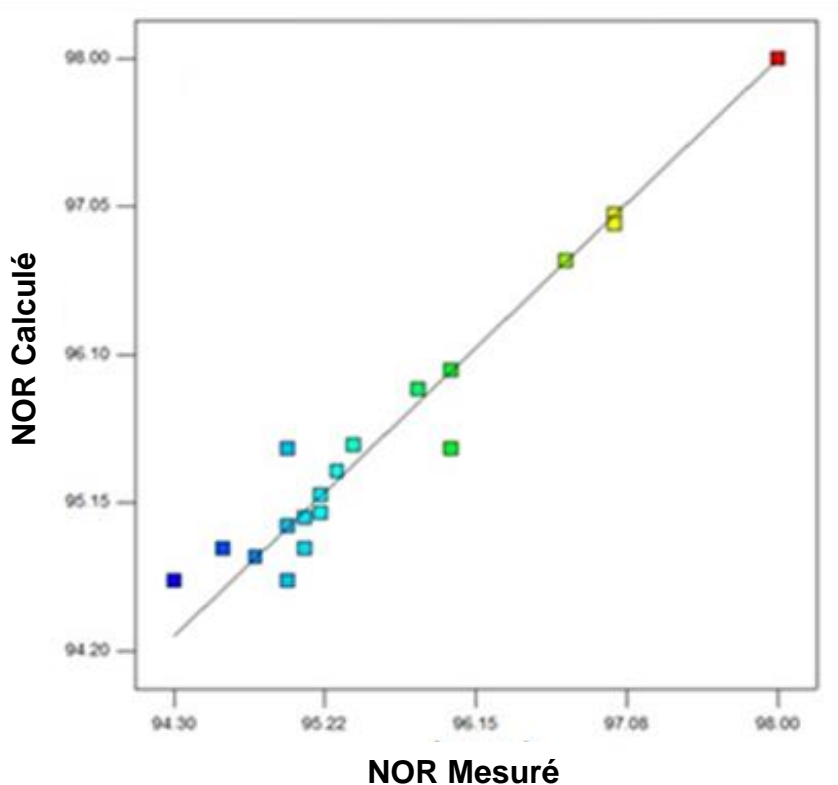


Figure 3.16 : Comparaison entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs mesurées du NOR.

Le coefficient de détermination R^2 est de 94,57% (Figure 3.16). Les valeurs de RMSEP et RMSPD obtenues sont respectivement de 0.62 et 0.64%.

La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 94,57\%$ est bonne ce qui indique qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

La norme ASTM D2699 donne une reproductibilité de 0,7. De ce fait, la valeur du RMSEP obtenue est en concordance avec les limites de reproductibilité données par la norme ASTM.

c) Analyse de variances

L'analyse des variances ANOVA donnée par le tableau 3.8 permet d'évaluer la qualité du modèle postulé.

Tableau 3.8 : Analyse des variances pour le NOR.

| Source des Variations | Somme des carrés | ddl | Carré moyen | Fisher |
|---|------------------|-----|-------------|--|
| Modèle corrigé de la moyenne | 16.37 | 8 | 2.05 | $F_{obs} = 3.41$ $F_{critique} (\alpha=5\%) = 2.59$ |
| Résidus | 9.61 | 16 | 0.60 | |
| Réponses mesurées corrigées de la moyenne | 25.98 | 24 | | |

Le test de Fisher montre que la valeur observée (F_{obs}) est supérieure à la valeur critique ($F_{critique}$).

Le test de Student qui compare les valeurs absolues des coefficients a_i avec la valeur obtenues par l'expression à $t(n-p, \alpha)$ confirme que tous les coefficients du modèle NOR sont significatifs.

Le processus de validation des modèles montre que la qualité globale de la régression est satisfaisante pour les trois fonctions de réponse ajustées. En effet nous avons enregistré une faible dispersion entre les valeurs expérimentales et celles calculées par les modèles.

Les coefficients de détermination, ainsi que l'analyse de la variance permettent de valider les modèles élaborés, ce qui signifie que les trois modèles donnent une bonne estimation des trois propriétés étudiées.

3.1.3. Représentation graphique dans le domaine expérimental

L'exploitation du modèle validé est aussi réalisée graphiquement en traçant en 3D [62] les courbes d'isoréponses (Figure 3.18a, 3.18b et 3.18c). Pour ce faire, on choisit, à chaque fois, trois variables à étudier : x_2 , x_3 , et x_4 .

Les niveaux des autres variables étant fixés (par exemple, à leur valeur moyenne). En ajoutant une quatrième dimension au graphe des courbes d'isoréponses pour indiquer (les résultats des plans d'expériences) les valeurs de

la réponse, on obtient une surface de réponses (Figures 3.17a, 3.17b, 3.17c) illustrant l'évolution de la réponse (la densité ou la TVR ou le NOR) en fonction des niveaux des trois facteurs choisis [63].

3.1.3.1. Surfaces de réponse

L'exploitation de ces courbes d'isorréponses nous permet d'avoir un aperçu sur la localisation des meilleures réponses à l'intérieur du domaine expérimental.

Sur les figures 3.17a, 3.17b, 3.17c, les composants x_2 (*B*), x_3 (*C*), et x_4 (*D*), correspondant respectivement au platformat, naphta et reformat lourd ont été sélectionnés pour tracer ces diagrammes en raison de leur présence prédominante dans les mélanges.

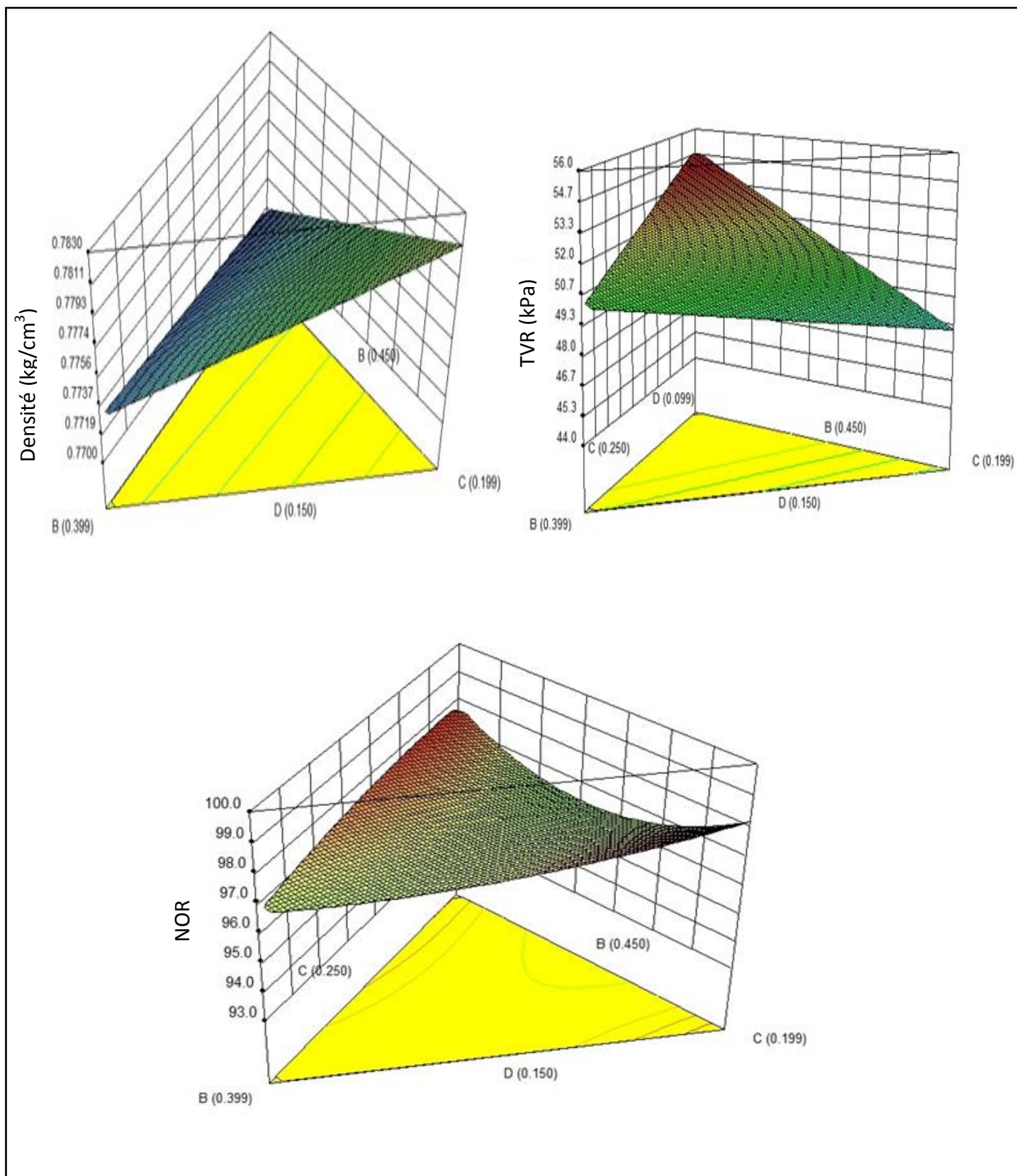


Figure 3.17 : Surface des réponses des propriétés.

La densité croît avec la concentration du platformat et du reformat lourd (Figure 3.17.a). La TVR augmente avec la concentration en naphta et diminue avec l'augmentation de la concentration en reformat lourd (Figure 3.17.b).

La variation de la contribution des bases dans le mélange permet d'obtenir des valeurs supérieures à 95 telles que définies par les spécifications (Figure 3.17.c). En règle générale, le NOR varie avec la nature chimique des bases mélangées : paraffiniques (naphta) ou aromatiques (platformat et reformat lourd).

3.1.3.2. Les isoréponses

Le tracé des isoréponses en diagrammes ternaires des propriétés densité, TVR et NOR illustrés dans les Figures 3.18a, 3.18b et 3.18c, correspondantes démontrent l'influence de la contribution des bases x_2 (Platformat), x_3 (naphta) et x_4 (reformat lourd) sur les différentes réponses.

La densité croît avec la concentration du platformat et du reformat lourd (Figure 3.18a). La TVR augmente avec la concentration en naphta et diminue avec l'augmentation de la concentration en reformat lourd (Figure 3.18b).

La variation de la contribution des bases dans le mélange permet d'obtenir des valeurs supérieures à 95 telles que définies par les spécifications (Figure 3.18c). En règle générale, le NOR varie avec la nature chimique des bases mélangées : paraffiniques (naphta) ou aromatiques (platformat et reformat lourd).

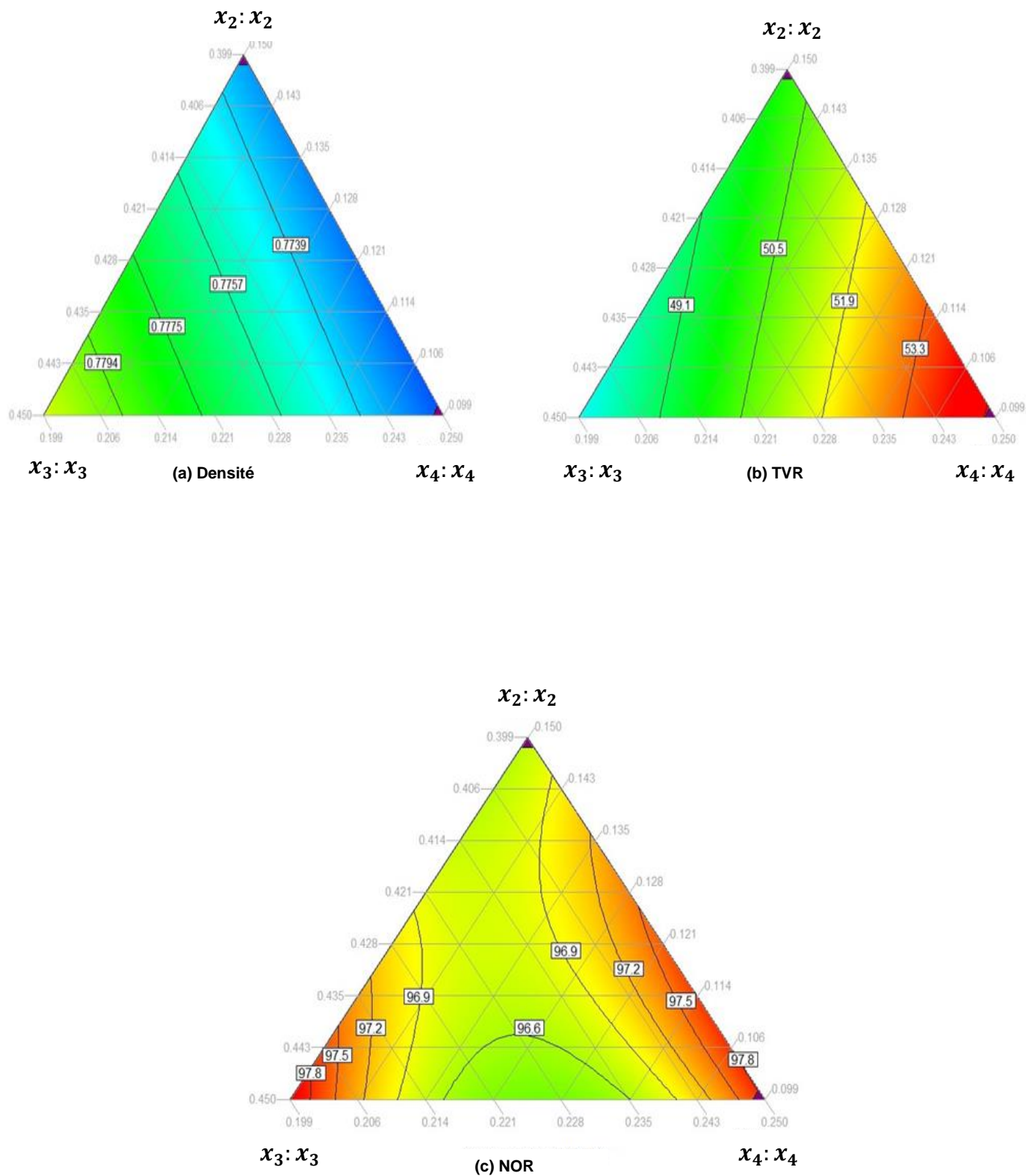


Figure 3.18 : Isoréponses des propriétés.

L'analyse des courbes d'isoréponses (Figures 3.17a, 3.17b et 3.17c) révèle l'existence d'un domaine de compositions relativement grand, dans lequel la densité, la TVR et le NOR dans l'intervalle des spécifications de l'essence sont obtenus.

Les zones rouges des diagrammes contiennent les valeurs les plus élevées des propriétés TVR et NOR. Pour la densité un large spectre contenant les spécifications recherchées est mis en évidence.

3.1.4. Optimisation de la formulation

L'étape finale consiste à trouver les valeurs des facteurs qui donnent la réponse optimale [64]. À partir des modèles mathématiques validés et à l'aide du logiciel Design expert, on réalise graphiquement les rampes (Figure 3.19). Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Ces graphiques générées à l'aide du logiciel « Design expert ® 7.0 », nous permettent de mieux voir l'optimum retenu dans les domaines de variation des bases.

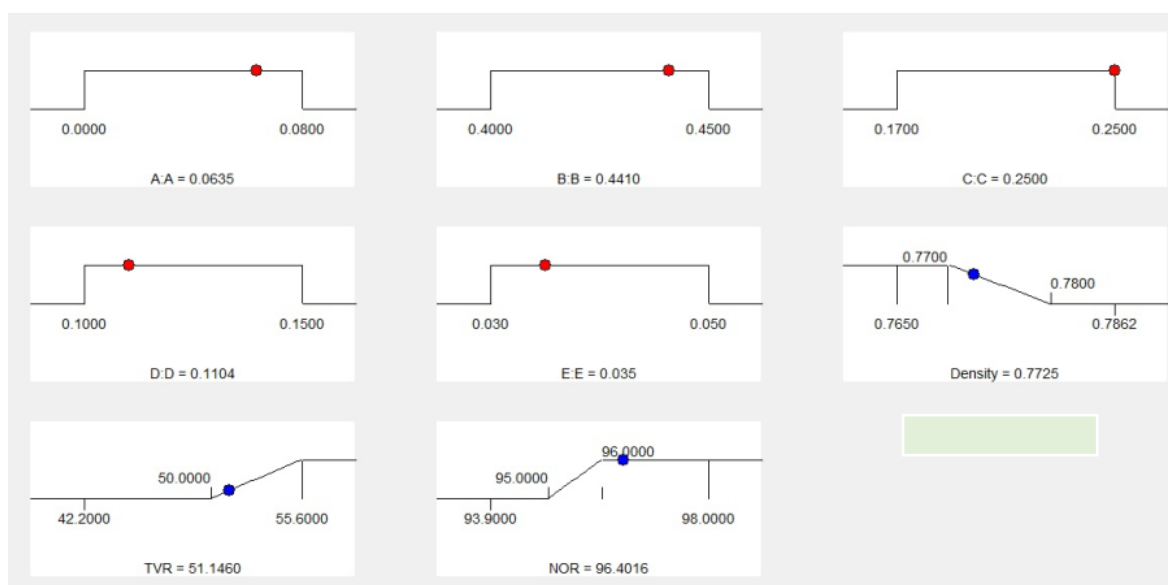


Figure 3.19 : Représentation des concentrations de l'optimum retenu sur de rampes.

Les composants $x_1(A)$, $x_2(B)$, $x_3(C)$, $x_4(D)$, et $x_5(E)$, correspondant respectivement au toluène, platformat, naphta et reformat lourd et n-pentane.

Une formule optimale (Figure 3.20) a été retenue et testée expérimentalement avec succès.

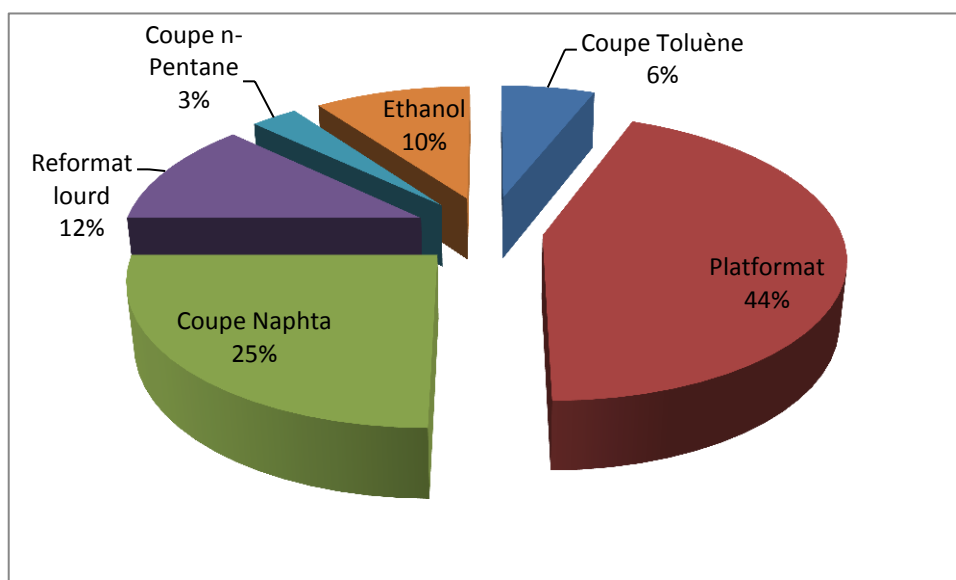


Figure 3.20 : Composition de l'essence SP95-E10 retenue.

Les caractéristiques de l'essence optimisée sont regroupées dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Résultats de l'optimisation de la formulation de l'essence.

| Caractéristiques | Essence Reformulée SP95-E10 | Essence de référence (commercialisée) |
|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Densité à 15°C (kg/cm ³) | 0,7725 | 0,7780 |
| TVR (kPa) | 51,1 | 51,7 |
| NOR | 96 | 95 |
| Aromatiques % | 40,7 | 63,1 |

La validation expérimentale de l'essence optimisée par rapport aux principales propriétés que sont la densité, la TVR et l'indice d'octane ainsi que la composition optimale des bases dans le mélange a montré comme indiqué dans le tableau 3.9, que l'essence obtenue a des propriétés comparables à celles d'une essence commercialisée dans nos pompes, avec une nette diminution de la teneur en aromaticité qui est passée de 63,1 à 40,7 %.

3.1.5 Conclusion :

Dans ce travail, nous avons d'abord utilisé comme étape préliminaire le plan D-Optimal comme plan de mélange. Grâce à ce plan, nous avons pu déterminer les bases les plus influentes sur les trois réponses (densité, TVR et NOR). Parmi les différentes bases étudiées, le platformat, la coupe naphta et les aromatiques lourds apparaissent comme les bases les plus influentes sur le NOR la TVR et la densité. Ces bases sont ensuite examinées par la méthodologie des surfaces de réponses. Pour étudier l'effet de chaque base sur les propriétés du mélange (essence), nous avons modélisé la réponse sous forme d'un polynôme en fonction de ces paramètres.

D'après l'étude statistique on peut conclure que :

- le modèle de la densité, de la TVR et du NOR obtenus sont significatifs. Il existe une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées par les trois modèles qui sont respectivement : $R^2 = 95,52\%$, $R^2 = 88,68$ et $R^2 = 94,57$ (Tableau 3.10).
- Le RMSEP et le RMSEPD sont tous inférieurs à la reproductibilité norme de chaque propriété étudiée (Tableau 3.10).
- Les valeurs optimales pour une valeur de 0.7725 de la densité, 51.1 de la TVR et 96 du NOR sont obtenues lorsque les cinq bases platformat, naphta, reformat lourd, n-pentane et toluène contribuent respectivement avec une concentration volumique de 44%, 25%, 12%, 3% et 6%.

Tableau 3.10 : Confrontation des modèles aux données expérimentales

| Critères de validation | Densité | TVR | NOR |
|-------------------------------|-----------------------|------------|------------|
| R² | 95,52 | 88,68 | 94,57 |
| RMSEP | 1,7 kg/m ³ | 3,53 kPa | 0,62 |
| RMSPD | 0,33% | 7,66% | 0,64% |
| Reproductibilité norme | 2,0 kg/m ³ | 5,2 kPa | 0,7 |

CONCLUSION GENERALE

Nous avons présenté simultanément, à travers des expériences et des corrélations l'utilisation et l'intérêt des plans d'expériences pour la recherche d'un optimum dans un domaine d'étude. Les plans de mélange ont permis d'élaborer d'une part des modèles prédictives pour chaque propriété étudiée en l'occurrence la densité, la TVR, le NOR, et d'autre part une formulation d'une essence optimisée répondant aux spécifications imposées.

Le problème des essences sans plomb de Skikda à savoir la forte teneur en aromatiques a été résolu en ajoutant du MTBE à 15%. En effet le total aromatique dans toute la gamme d'essences reformulée a atteint des valeurs comprises entre 43 et 47% au lieu de 63% initialement.

L'ajout de l'éthanol à 10% dans la formulation des essences a conduit à une nette amélioration de l'ensemble de leurs propriétés et a permis de diminuer considérablement la teneur en aromatiques tout en gardant les principales caractéristiques dans les spécifications imposées.

Il est important de souligner que les propriétés de la formulation d'essences super sans plomb à base de MTBE ou d'éthanol E10 ont été comparées à celles d'une essence sans plomb commercialisée. Les résultats ont montré que ces carburants présentent des caractéristiques similaires en termes de densité, TVR et NOR.

La TVR reste le paramètre le plus difficile à obtenir en raison de la propriété de volatilité de l'essence reformulée.

Les modèles élaborés ont permis de prédire les propriétés principales des essences avec des marges d'erreurs acceptables, en effet, le RMSEP et le RMSPD sont en accord avec la reproductibilité des normes de mesures.

L'intérêt de ces corrélations réside dans le fait qu'elles, permettent d'accéder aux propriétés des essences quel que soit leur composition.

Dans le cadre de cette recherche, nous avons contribué efficacement à modéliser des phénomènes complexes avec une méthodologie rigoureuse basée sur les plans d'expérience. Cette façon de faire nous a permis d'optimiser l'étude corrélative et bien entendu la formulation des essences en obtenant un maximum d'information avec un minimum d'expériences.

Une devise aussi, qui nous a permis d'avoir de nouvelles essences qui préservent l'environnement et réduisent les émissions à effet de serre.

Ces nouveaux produits vont s'ajouter à la gamme existante actuellement sur le marché sans pour autant modifier la conception des moteurs de véhicules disponibles actuellement.

Une telle problématique est primordiale dans le milieu industriel où minimiser le nombre d'expériences à réaliser est synonyme de gain de temps et de productivité. Réaliser des productions de la meilleure qualité possible au coût le plus bas est de plus une quête universelle pour tous les fabricants.

En perspectives, il est recommandé de faire une étude technico-économique pour évaluer le prix de revient de ces essences formulées avec les produits oxygénés.

Aussi, élargir ce travail à d'autres raffineries et d'autres bases.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. Sakaguchi, T. "Influence of diffusion of fuel-efficient motor vehicles on gasoline demand for individual user owned passenger cars". *Energy Policy* 28 (2000) 895-903.
2. Nagai K, Seko T. "Trends of motor fuel quality in Japan". *JSAE Rev* 21 (2000) 457-62.
3. Oseev, A, Zubtsov M, Lucklum R. "Octane number determination of gasoline with a phononic crystal sensor". *Procedia Engineering* 47 (2012) 1382-1385.
4. TaibIskandar M, How Heoy G. "Part-load performance and emissions of a spark ignition engine fueled with RON95 and RON97 gasoline: Technical viewpoint on Malaysia's fuel price debate". *Energy Conversion and Management* 88 (2014) 928-935.
5. Wei-Dong H, Rong-Hong C, Tsung-Lin W, Ta-Hui L. "Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels". *Atmospheric Environment* 36 (2002) 403-410.
6. Knop V, Loos M, Pera C, Jeuland N. "A linear-by-mole blending rule for octane numbers of n-heptane/iso octane/ toluene mixtures". *Fuel* 115 (2014) 666-673.
7. Pera C, Knop V. "Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto ignition in engines". *Fuel* 96 (2012) 59-69.
8. Takeshita EV, Rezende RVP, Guelli U de Souza SMA, Ulson de Souza AA. « Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline". *Fuel* 87 (2008) 2168.
9. Pouloupoulos SG, Samaras DP., Philippopoulos CJ. « Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol-containing fuels". *Atmos. Environ.* 35 (2001) 4399-4406.
10. Zerves E, Montagne X, Lahaye J., "Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine: influence of fuel and air/fuel equivalence ratio". *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2414-2421.
11. Li-Wei Jia, Mei-Qing Shen, Jun Wang, Man-Qun Lin. "Influence of ethanol-gasoline blended fuel on emission characteristics from a four-stroke motorcycle engine". *Journal of Hazardous Materials A123* (2005) 29-34.
12. Lanzer T, Von-Meien OF, Yamamoto CI. "A predictive thermodynamic model for the Brazilian gasoline". *Fuel* 84 (2005) 1099-04.

13. Pasadakis N, Gaganis V, Foteinopoulos C. "Octane number prediction for gasoline blends". *Fuel Process Technol.* 87 (2006) 505-9.
14. He BQ, Wang JX, Hao JM, Yan XG, Xiao JH. "A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels". *Atmos Environ*; 37 (2003) 949-57.
15. Heywood JB. "Internal combustion engine fundamentals". New York: McGraw-Hill, Inc. (1988).
16. Roger M, Calle N, Barbro A. "Emissions of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel". *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1656-1664.
17. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter (2008) ASTM D4052.
18. Bertrand, J.C, Mille, G., Bianchi J.C, Marty, D., Bertrand, J.C., Caumette, P., et Gautier « Devenir de la matière organique exogène. Un modèle : les hydrocarbures », édition 373, Masson. M, Paris, (1989).
19. Tocqué É., et Travers, C., « Pétrole » Techniques de l'ingénieur, édition (2012).
20. Guibet, J.C. « Carburants et moteurs. Technologies, énergie, environnement. », Tome 1, Éditions Technip, Paris (1997).
21. « Carburants » Encyclopédie Microsoft, Encarta (2005).
22. Leprince, P. « Le raffinage du pétrole. Procédés de transformation », Éditions Technip, vol. 3, Paris (1998).
23. Normand, X., « Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole », Tome I, Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, (1976).
24. Durier, Y. « Caractéristiques des carburants et combustible et leurs influence sur le fonctionnement des moteurs », Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, (1971).
25. Whuithier, P. « Le pétrole Raffinage et Génie Chimique », Institut Français du pétrole, tome 1, édition TECHNIP, Paris, (1981).
26. « Carburants » Encyclopédie Microsoft® Encarta®, disponible en ligne : [http : //fr.ca.encarta.msm.com](http://fr.ca.encarta.msm.com), (2004).
27. www.bulletin@em.agr.ca.
28. Nocca, J.L., Forestiere, A., et Cosyns, J., «Nouvelles technologies IFP pour la reformulation des essences », Revue de l'institut Français du pétrole, Vol.49, N°5, (Septembre- Octobre 1994).

29. Données encyclopédiques, copyright © 2001 Hachette Multimédia / Hachette Livre.
30. Proskouriakov, V. et Drabkin, A. « La chimie du pétrole et du gaz »,MIR,Moscou, (1981).
31. association Canadienne Des Carburants Renouvelables Copyright, disponible en ligne : [http : //www.greenfuels.org](http://www.greenfuels.org), (2010).
32. Wuithier, P. « Le pétrole Raffinage et Génie Chimique », Institut Français du pétrole, tome 1, édition TECHNIP, Paris, (1981).
33. Guibet, J.C., « caractéristique des produits pétrolier » technique de l'ingénieur TIPeps-k325.
34. Haycok, R.F., Thatcher, R.G.F., « Fuel additives and the environment», GEFIC, Bruxelles (1994).
35. Renzoni, R., « les biocarburants et carburant alternatif ».
36. Guibet, J. C. T « Carburant et moteurs », Tome 2, édition TECHNIP, 1997.
37. Berg, C. “World Ethanol Production 2001” (July 31st, 2001).
38. Gold, R.B., Lichtblau, J.H., Goldstein, L., « MTBE vs éthanol: sorting through the oxygenate issues. » Oil & Gas Journal, (Jan 14th, 2002).
39. Dexter Miller, K., DEWITT ET Company Inc. Houston, « MTBE faces an uncertain future. », Oil & Gas Journal, (July 10th, 2000).
40. «US MTBE restrictions seem likely », Oil & Gas Journal, (Oct 9th, 2000).
41. Presse IFP, (janvier 2001).
42. Battin-Leclerc, F., « chimie de la combustion : auto-inflammation des carburant », édition technique de l'ingénieur TI-be8318.
43. Norme AFNOR M15-023 Novembre 1994, Copyright par le AFNOR, Association Française de Normalisation, (mai 2002).
44. Wauquier, J. P., « Pétrole brut Produits pétroliers Schémas de fabrication », Institut Français du Pétrole, édition Technip, Paris, 1994.
45. Christophe, M., « Biocarburant SP95-10 : est-ce vraiment économique et bon pour l'environnement? » [http : //www.notre- planete.info/actualites/ actu_3239_ cout_ agrocarburant_SP95- E10](http://www.notre-planete.info/actualites/actu_3239_cout_agrocarburant_SP95-E10), (2011).
46. Gevaert, B., « Plans d'expérience pour traiter des problèmes de mélange », Institut de Statistique-Université Catholique de Louvain.

47. Pumplúm C., Merik, K. Ruping, S. Weils C. « D-optimal plan in observational studies» Deutsche forschungsgemeinschaft sonder – forshngsbeirch 475 oct 2005.
48. Tinsson, W. « plan d'expériences constructions et analyses statistique» softcover XV 532, 2010 consulté sur www.springer.com / 978-3-642-11471-1.
49. Ballerini, D., Guibet, J. Montagne, X. «carburants» Edition technip 2003.
50. Goupy, J. « plan d'expériences : les mélange » Edition Dunod 2007.
51. Goupy, J. «Tutoriel : plan d'expériences » Revue MODULAD n°34 2006.
52. ISO 3170 : 2004 – Produits pétroliers liquides – Échantillonnage manuel- ISO 3170 et ISO 3171 - méthode TOTAL 547/76.
53. ISO 3171 :1988 – produits pétroliers liquides- échantillonnage automatique en oléoduc.
54. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter (2008) ASTM D4052.
55. Standard Test Method for Vapor Pressure of petroleum product (Reid method) (2008) ASTM D323.
56. Standard Test Method for research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel ASTM D2699.
57. Riazi, M.R., "Characterization and properties of petroleum fractions". ASTM International standards Worldwide (2005) 119.
58. Teixeira LSG, GUIMARÃES PRB, PONTES LAM, ALMEIDA SQ, ASSIS. JCR, VIANA RF, "Studies on the effects of solvents on the physicochemical properties of automotive gasoline", Soc Petrol Eng (2001) 1-6.
59. Anderson ,JE., Kramer, U., Mueller, SA., WALLINGTON, TJ. « Octane numbers of ethanol and methanol-gasoline blends estimated from molar concentrations», Energy Fuels 24 (2010) 6576–85.
60. Goupy, J., Creighton, L., "Introduction to design of experiment with JMP Examples", 3rd ed. Editions SAS Institute Inc.; 2008.
61. Goupy, J., « les plans d'expériences », Revue MODULAD, (2006).
62. Dejaegher B., Vander heyden, Y., "Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis", 2011, 56, 141– 158.
63. Kamoun, A., Chaabouni, M., Ayedi H.F., « Plans d'expériences et traitements de surface (MSR) », Techniques de l'ingénieur, Doc. M 1429, 1-24.
64. Goupy, J., "Analytica Chimica", Acta, 2005, 554, 184-190.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|------------|---|
| A.S.T.M | : American Society of Testing Material. |
| A.P.I | : American Petroleum Institute. |
| CO | : Monoxyde de carbone. |
| COV | : Composés Organiques Volatiles. |
| C.F.R | : Cooperative Fuel Research. |
| d_4^{20} | : Densité de la substance à 20°C par rapport à l'eau à 4°C. |
| DIPE | : Di IsoPropyl Ether |
| F.C.C | : Fluide Catalytique Cracking. |
| FOD | : Fuel Oil Domestic. |
| E10 | : Essence avec 10% d'éthanol. |
| ETBE | : Ethyl Tetra Butyl Ether. |
| G.P.L | : Gas Petrol Liquefied. |
| HDT | : Hydrotraitement. |
| IPA | : isopropyl alcohol |
| M | : Masse moléculaire. |
| Mtep | : millions de tonnes équivalentes de pétrole. |
| NOR | : Indice d'Octane Recherche. |
| NOM | : Indice d'Octane Moteur. |
| Pds | : Poids. |
| PI | : Point initial de distillation. |
| PF | : Point final de distillation. |
| PPM | : Partie par millions. |
| T | : Température à x% de volume distillé. |
| TAME | : Tert-Amyl methyl ether. |
| TAAE | : Tert-amyl éthyl ether. |
| TBA | : Tert-butyl alcohol. |
| T.V.R | : Tension de Vapeur Reid. |
| SP95 | : Essence Sans Plomb d'indice d'octane égal à 95. |

SP95-E10 : Essence Sans Plomb d'indice d'octane de 95 avec 10% d'éthanol.

- x_1 : Concentration en % volumique de la coupe 'Toluène'.
- x_2 : Concentration en % volumique du platformat
- x_3 : Concentration en % volumique de Naphta A
- x_4 : Concentration en % volumique du Reformat lourd.
- x_5 : Concentration en % volumique de la coupe 'n-Pentane'.
- x_6 : Concentration en % volumique de l'éthanol.
- x_7 : Concentration en % volumique du MTBE.
- %vol. : Pourcentage en volume.

APPENDICE B
MODE OPÉRATOIRE DISTILLATION DES PRODUITS PETROLIERS
(Référence normative de l'essais- ASTM D86)

La température est corrigée par à la pression atmosphérique à l'aide d'un dispositif de l'appareil (paramètre : correction barométrique)

Équipements de mesure :

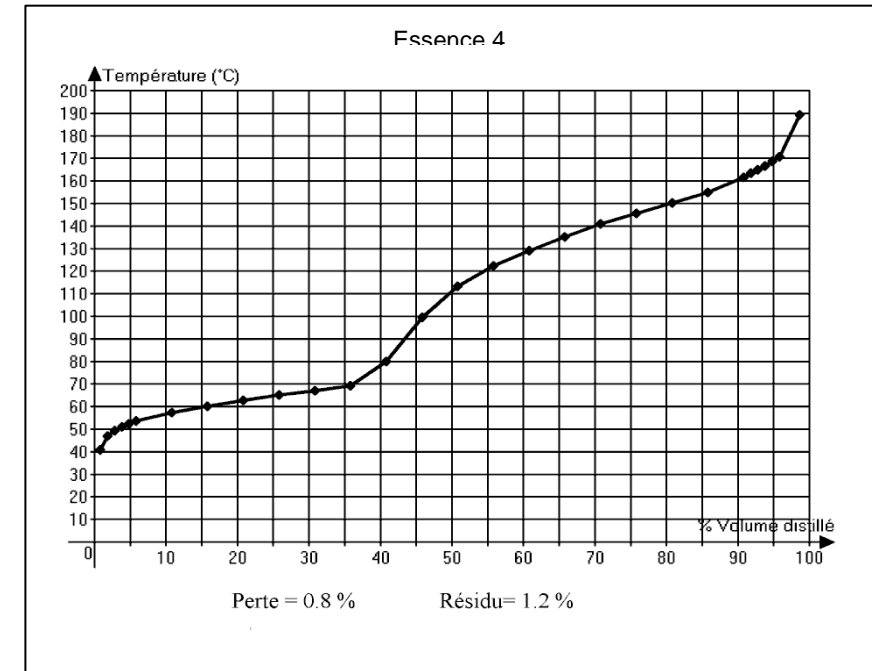
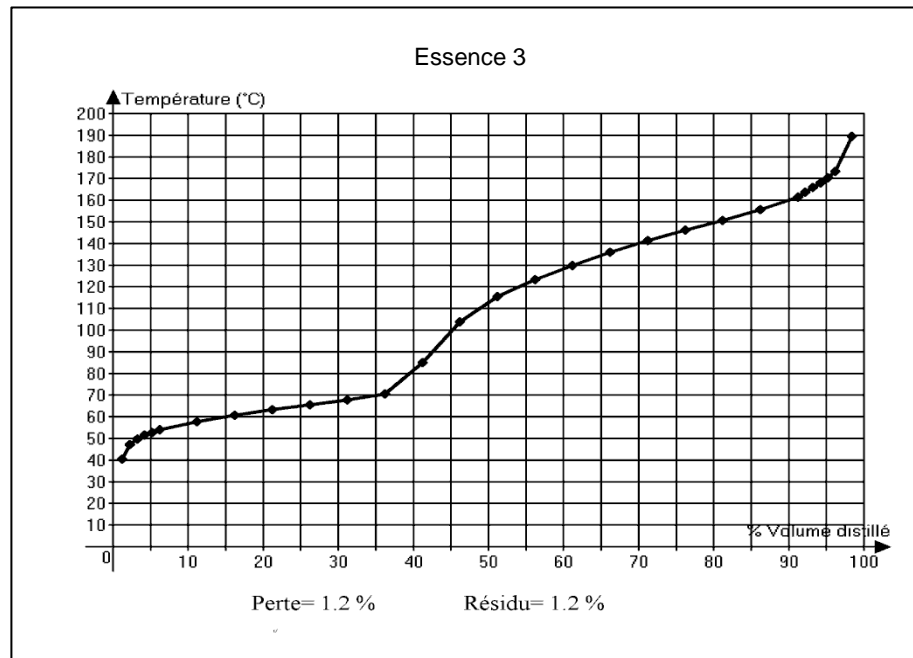
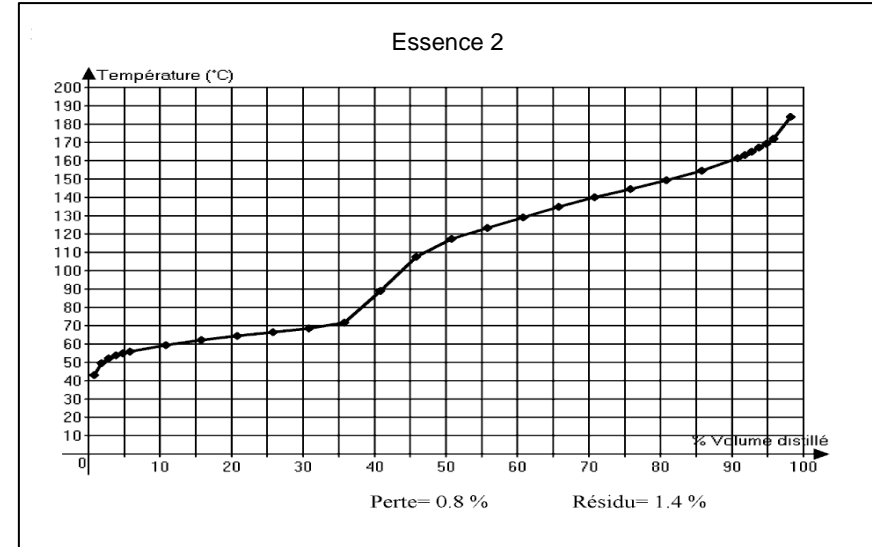
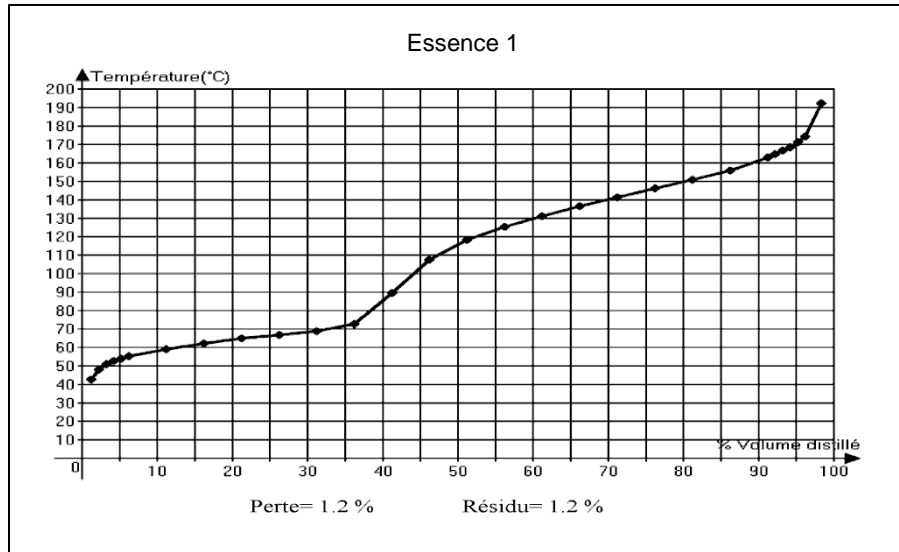
- Un ballon de 125 ml.
- un condenseur (Bac dans lequel est montré un tube métallique).
- un support de ballon.
- Une source de chauffage (en fonction du programme de l'essai).
- Une source éprouvette graduée de 100 ml.
- Un thermomètre en Pt, digitale de 0 à 400°C, la précision est ± 0.1 °C.

L'échantillon doit être représentatif et doit être conservé à la température de -4°C

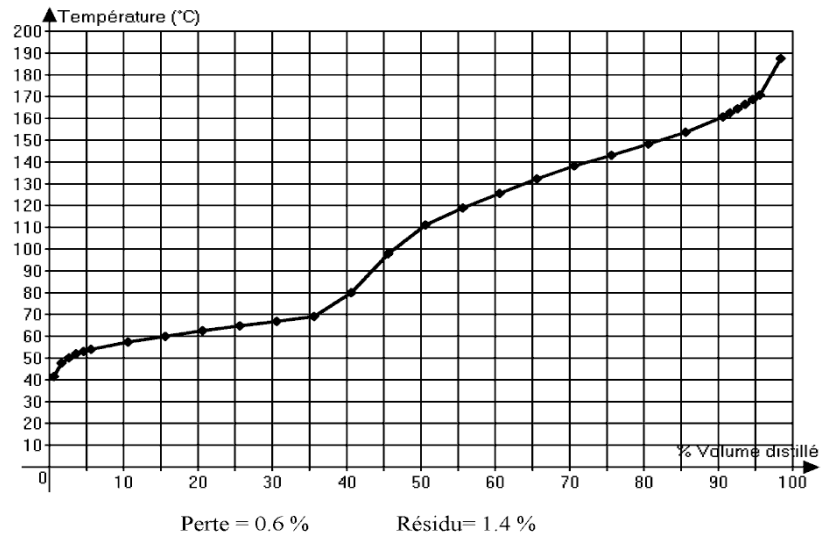


Figure B1 : Appareil de distillation ASTM D86 (ISL).

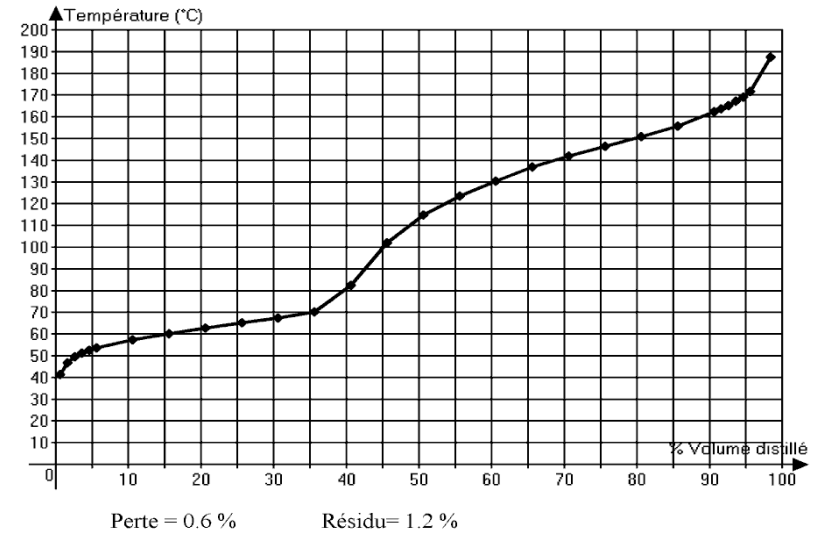
APPENDICE C COURBES DE DISTILLATION ASTM D86 DES MÉLANGES (ESSENCES)



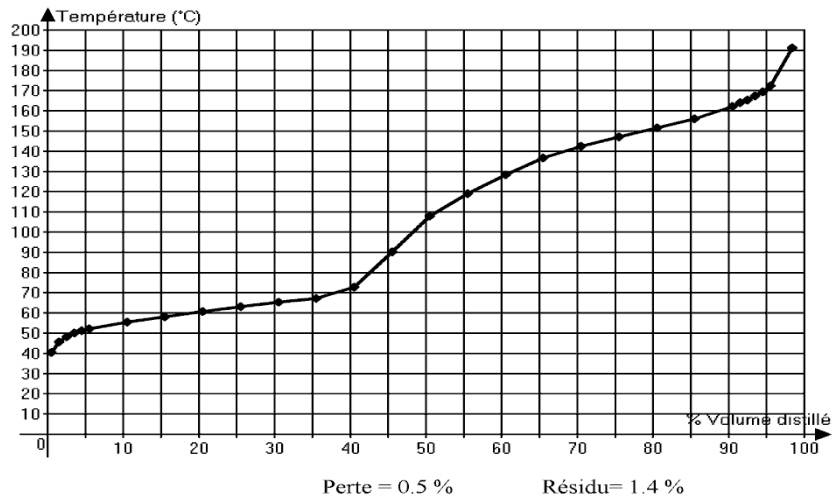
Essence 5



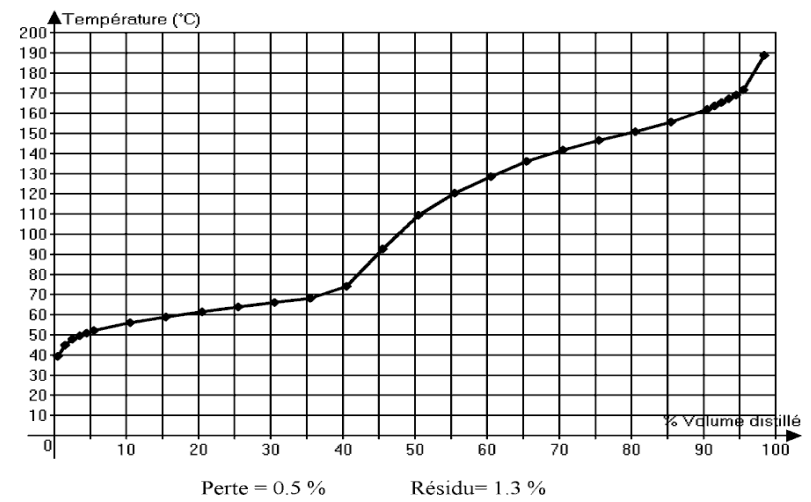
Essence 6



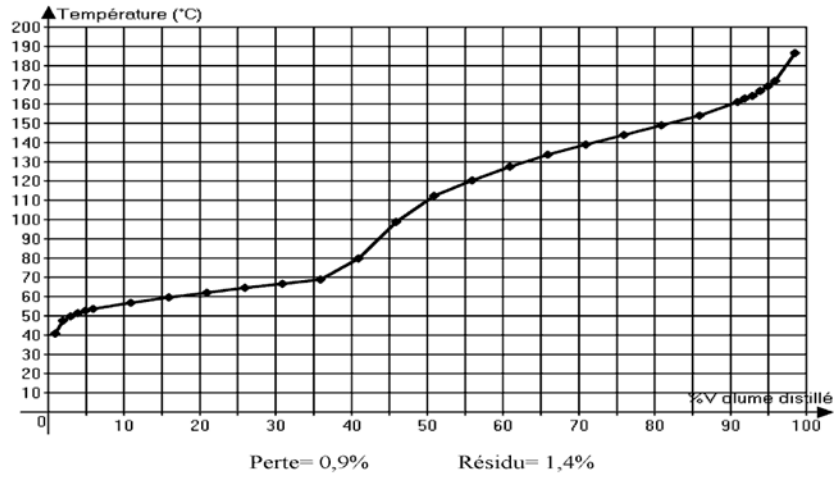
Essence 7



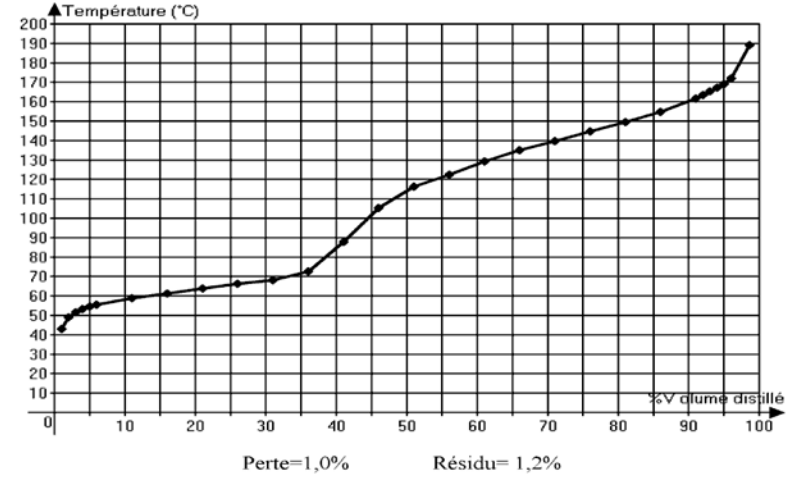
Essence 8



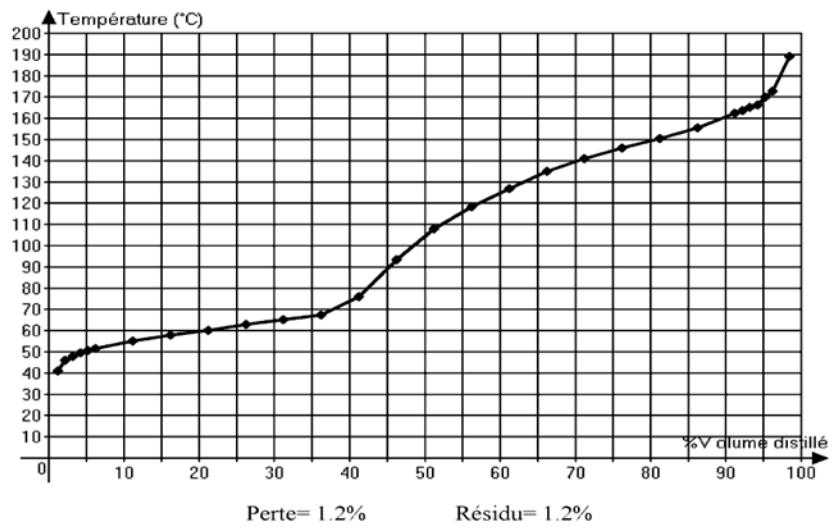
Essence 9



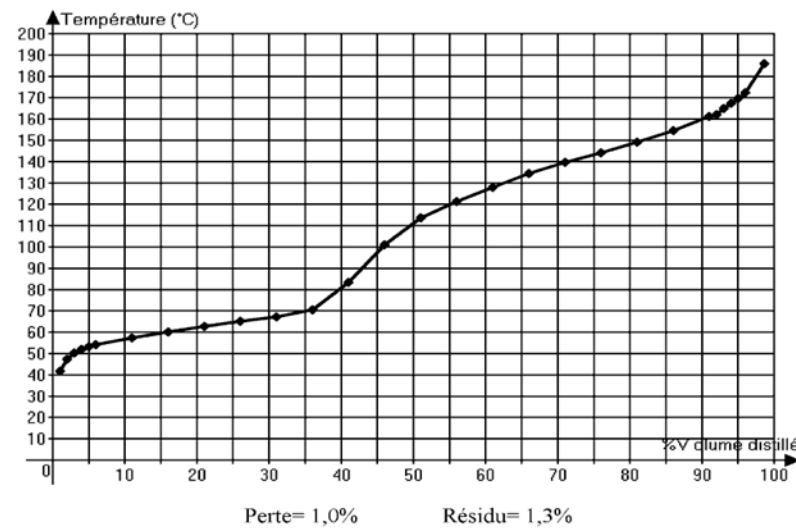
Essence 10



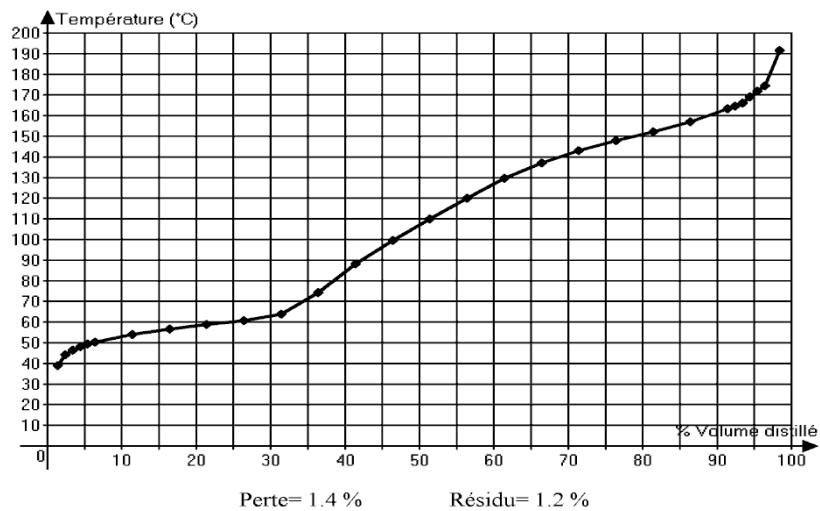
Essence 11



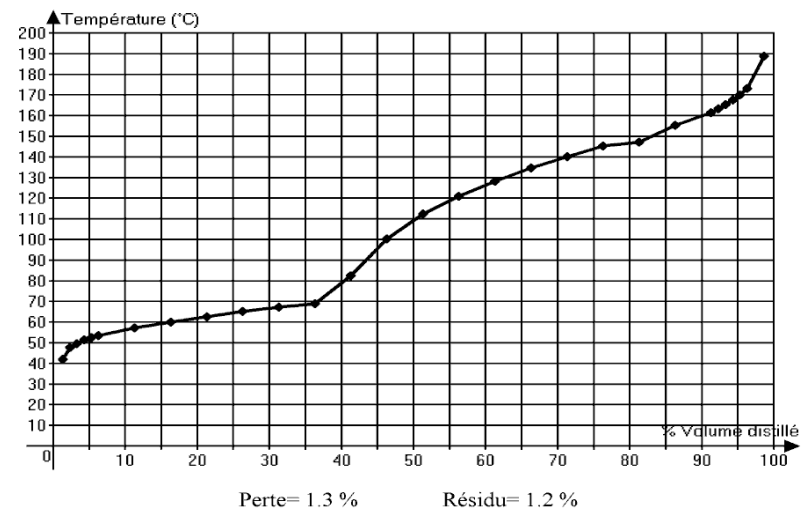
Essence 12



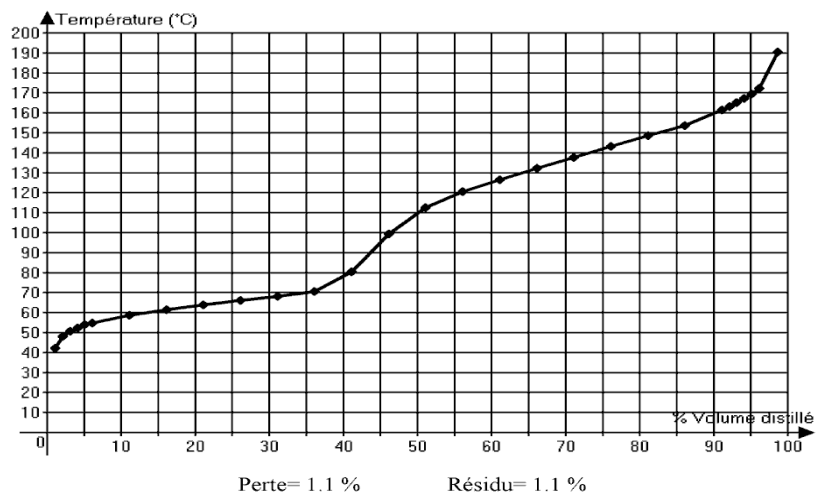
Essence 13



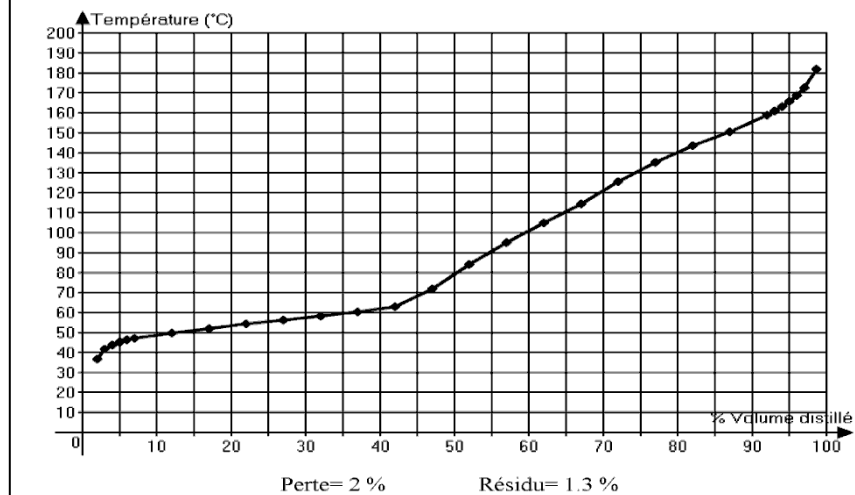
Essence 14



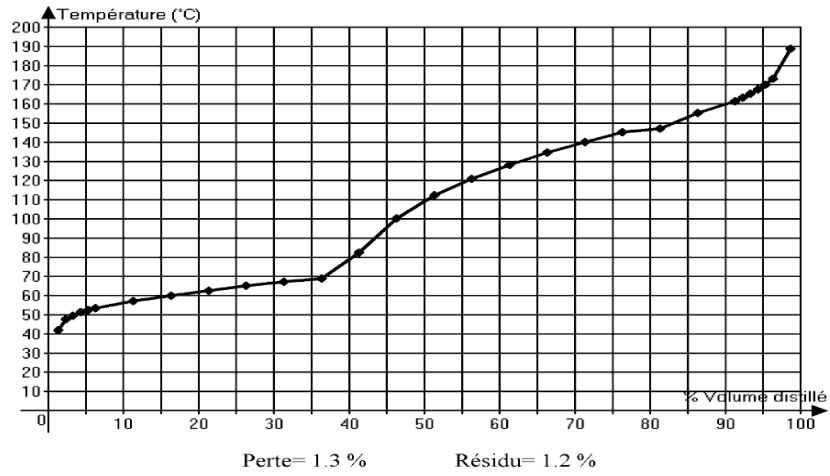
Essence 15



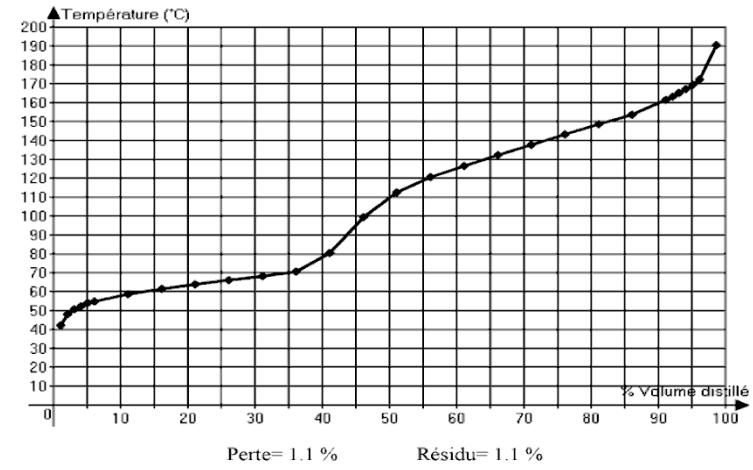
Essence 17



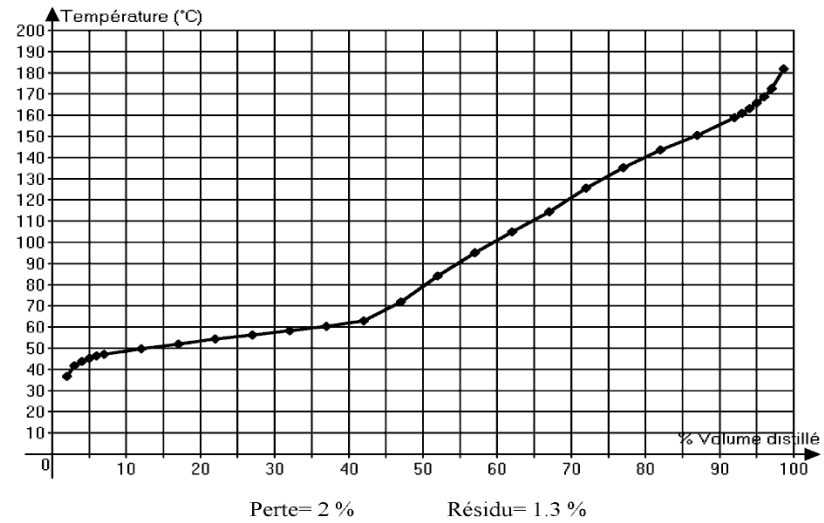
Essence 19

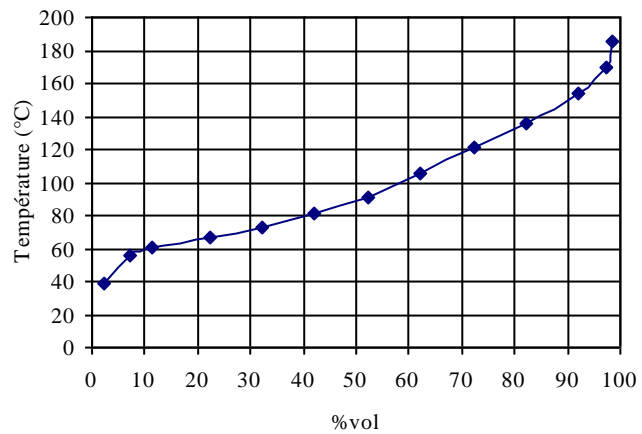


Essence 22

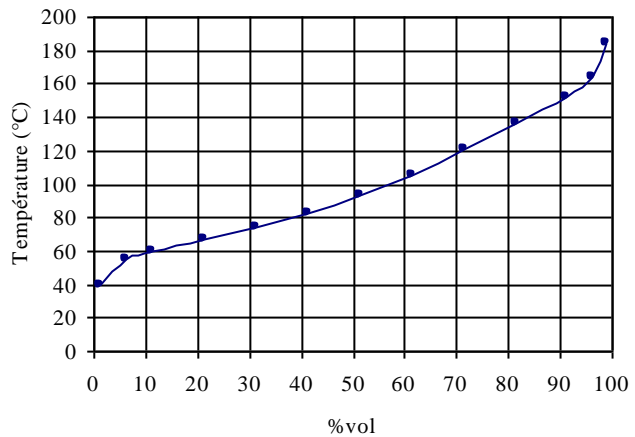


Essence 25

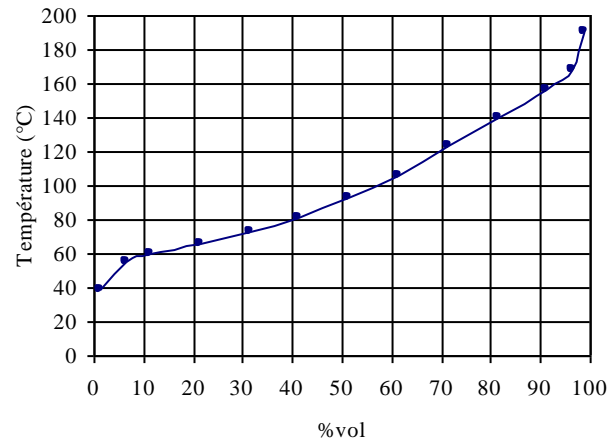




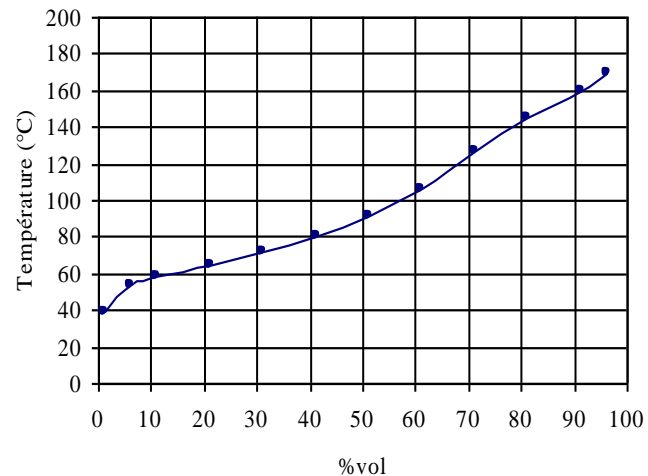
Distillation ASTM D 86 essence 1 avec MTBE



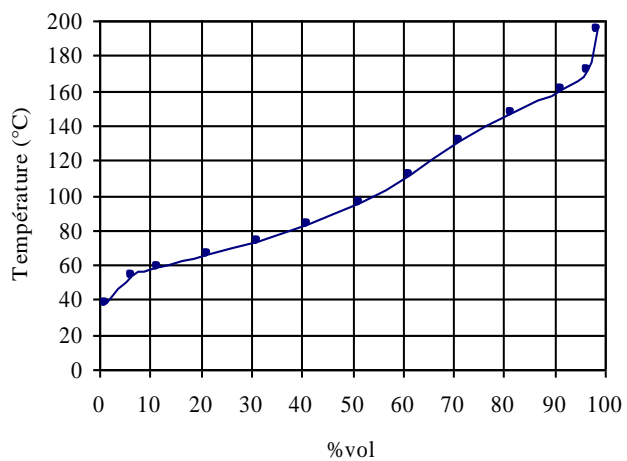
Distillation ASTM D 86 essence 2 avec MTBE



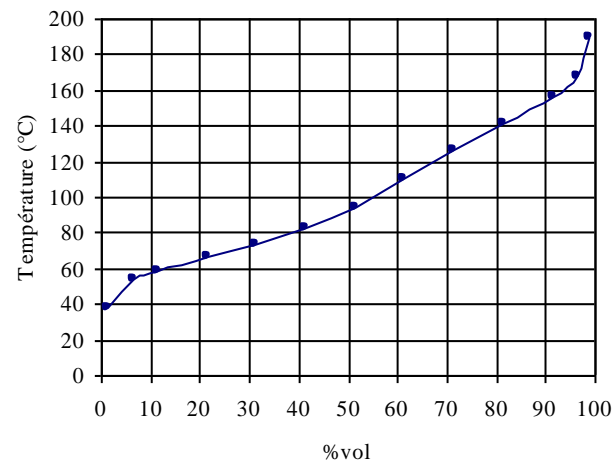
Distillation ASTM D 86 essence 3 avec MTBE



Distillation ASTM D 86 essence 4 avec MTBE



Distillation ASTM D 86 essence 5 avec MTBE



Distillation ASTM D 86 essence 6 avec MTBE

APPENDICE D
DONNÉES DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA

| Désignation | Production (TM/J) | Composition moyenne | | |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | | Essence Sans Plomb | Essence Super à 0.15 gr/L | Essence Normale à 0.15 gr/L |
| Butane | 1391 | 3,52% | 5,81% | 2,50% |
| Iso-Pentane | 251 | 4,79% | 5,26% | 5,00% |
| N-Pentane | 190 | 3,52% | 3,88% | 3,71% |
| Toluene | 570 | 7,89% | 8,68% | 8,31% |
| Raffinat | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| Aromatique lourd | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| Platformat | 2976 | 43,66% | 48,01% | 45,94% |
| Naphta A "U10" | 1802 | 14,08% | 5,17% | 8,62% |
| Naphta A "U11" | 2036 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| Naphta B "U10" | 3485 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| Reformat léger | 608 | 0,00% | 10,80% | 25,92% |
| Reformat lourd | 837 | 22,54% | 12,39% | 0,00% |
| Essence Super sans Plomb | 2946 | | | |
| Essence Normale | 977 | | | |
| Essence Super Etylée | 1500 | | | |
| Total Essences | 5422 | | | |

Source : SONATRACH/ NAFTEC (Raffinerie de Skikda) 2012.

Bilan de production Essences - Cas N°05 -

Fonctionnement des unités Reforming :

Ref I : 80 % ; Fonctionnement 325 J

Ref II : 100% ; Fonctionnement 325 J

Fonctionnement des unités Aromatiques :

0.200 : à l'arrêt

U.400 : à l'arrêt

| Désignation | Unité | CARACTERISTIQUES | | | | Production | | | Composition moyenne | | |
|--------------------|---------|------------------|------------|-----------------|--------------|-------------------|-------|-------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| | | Densité à 15°C | TVR Kg/Cm2 | Nombre d'Octane | | M ³ /H | /J | TM/J | Essence Normale à 0,15 Gr/Lt | Essence Super à 0,15 Gr/Lt | Essence Super sans Plomb |
| | | | | Cltur | à 0,15 Gr/Lt | | | | | | |
| Butane | 30/31/1 | 0,5794 | 407 | 94,7 | 97,4 | 100 | 2 400 | 1 391 | 2,50% | 581% | 3,52% |
| Iso-Pentane | 0.10 | 0,615 | 1,743 | 85,4 | 92,1 | 17 | 408 | 251 | 5,00% | 5,26% | 4,79% |
| N-Pentane | U.100 | 0,6328 | 1,085 | 78,8 | 86,1 | 125 | 300 | 190 | 3,71% | 3,88% | 3,52% |
| Toluène Brut | 0.100 | 0,8485 | 0,01 | 107,8 | 109,8 | 28 | 672 | 570 | 8,31% | 8,68% | 1,89% |
| Raffinat | U.200 | 0,6887 | 0,28 | 60 | 66 | 0 | 0 | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| Aromatiques Lourds | U.400 | 0,8822 | 0,01 | 109,3 | 110,2 | 0 | 0 | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| Platfonlat | REF JI | 0,8000 | 0,245 | 98 | 99,5 | 155 | 3 720 | 2 976 | 45,91% | 48,01% | 13,66% |
| Naphta A.U.tO" | U.IQ | 0,6825 | 0,756 | 64 | 70 | 110 | 2 640 | 1 802 | 8,62% | 5,17% | 14,08% |
| Naphta A "U.II" | U.II | 0,6525 | 0,992 | 71,1 | 85,6 | 130 | 3 120 | 2 036 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| Naphta B "U.IQ" | U.IQ | 0,726 | 0,25 | 50 | 56 | 200 | 4 800 | 3 485 | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| ERL | 0.100 | 0,7238 | 0,238 | 65 | 70 | 35 | 840 | 608 | 25,92% | 10,80% | 0,00% |
| Reformat lourd | U.IQQ | 0,8721 | 0,01 | 108 | 110,3 | 40 | 960 | 837 | 0,00% | 12,39% | 22,54% |

| Production | Quantité TM/An | Quantité TM/Mois | Caractéristiques | | |
|--------------------------|-----------------|------------------|------------------|-------|-----------|
| | | | NO | TVR | Densité |
| Essence Normale | 539 496 | 449 58 | 89,0 | 0,623 | 0,7493 |
| Essence Super Ethylée | 351 844 | 29 320 | 96,0 | 0,570 | 0,7678 |
| Essence Super sans Plomb | 1060 726 | 88 394 | 95,1 | 0,517 | 0,7780 |
| Total Essences | 1952 066 | 162 672 | | | TM |

| | |
|--------------------------|----------|
| Toluène | 0 |
| Benzène | 0 |
| Mélange Xylènes | 0 |
| Total Aromatiques | 0 |